VERGLEICHENDE UNTERSUCHUNGEN ÜBER DAS REAKTIVE VERHALTEN VON BIFUNKTIONELLEN ACYLPHOSPHANEN UND ACYLPHOSPHANOXIDEN

Dissertation
zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften
der Fakultät für Chemie und Pharmazie
der Eberhard-Karls-Universität zu Tübingen

vorgelegt von
HERBERT KERN
aus Schramberg

1983

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41543922_0090

VERGLEICHENDE UNTERSUCHUNGEN ÜBER DAS REAKTIVE VERHALTEN VON BIFUNKTIONELLEN ACYLPHOSPHANEN UND ACYLPHOSPHANOXIDEN

D i s s e r t a t i o n

zur Erlangung des Grades eines Doktors

der Naturwissenschaften

der Fakultät für Chemie und Pharmazie

der Eberhard-Karls-Universität zu Tübingen

vorgelegt von

Herbert Kern

aus Schramberg

1983

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Tag der mündlichen Prüfung:	18.4.1983
Dekan:	Prof. Dr. J. Strähle
1. Berichterstatter	Prof. Dr. E. Lindner
2. Berichterstatter	Prof. Dr. J. Strähle

M E I N E N E L T E R N

Die vorliegende Arbeit
wurde am Institut für Anorganische Chemie
der Eberhard-Karls-Universität zu Tübingen
unter Leitung von
Prof. Dr. E. Lindner
ausgeführt.

Herrn Prof. Dr. E. Lindner
danke ich aufrichtig
für die stete Aufmerksamkeit gegenüber meiner Arbeit,
die Bereitstellung ausgezeichneter Arbeitsbedingungen
sowie für die vielseitige Förderung meiner beruflichen
Fortbildung.

Ferner danke ich den Angestellten des Instituts für
Anorganische Chemie, Herrn W. Schober, Herrn H. Wurmstich,
Frau C. Wagner, Frau A. Kretlow, Herrn G. Farag und Herrn
P. Wegner sowie meinen Kollegen, die mich im Verlauf der
letzten Jahre begleitet haben.

I N H A L T S V E R Z E I C H N I S

	EINLEITUNG	1
	ALLGEMEINER TEIL	4
I.	Das Verhalten von Oxalyl-bis(diphenylphosphan) gegenüber Sauerstoff	4
II.	Darstellung und Charakterisierung bifunktioneller Acyl-bis(diphenylphosphane) 6	9
1.	Darstellung und Eigenschaften	9
2.	Diskussion spektroskopischer Daten	10
2.1.	IR-, Raman- und NMR-Spektren	10
2.2.	Massenspektren	17
III.	Darstellung und Charakterisierung der bifunktionellen Acyl-bis(diphenylphosphanoxide) 7 und des ungesättigten Lactons 9	18
1.	Darstellung und Eigenschaften	18
2.	Diskussion spektroskopischer Daten	21
2.1	IR-, Raman- und NMR-Spektren	21
2.2	Massenspektren	25
IV.	Darstellung und Charakterisierung der bifunktionellen, tetraphosphorylierten Alkohole 10, 11 und des phosphorylierten Enols 16	29
1.	Darstellung und Eigenschaften	29
2.	Diskussion der spektroskopischen Daten	32
2.1	IR-, Raman- und NMR-Spektren	32
2.2	Massenspektren	40

V. Vergleichende Diskussion der Eigenschaften von bifunktionellen Acyl-bis(diphenylphosphanen) und ihrer Oxidationsprodukte 41

EXPERIMENTELLER TEIL 43

I. Allgemeine Vorbemerkungen 43

1. Arbeitsmethodik 43

2. Darstellung der Ausgangsverbindungen 43

3. Bemerkungen zu den Analysen 44

4. Bemerkungen zu den Messungen 44

II. Umsetzungen von Oxalyl-bis(diphenylphosphan)(1) mit Sauerstoff 45

1. Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Oxidation von 1 mit Sauerstoff 45

2. Headspace-GC-Nachweis von CO und CO_2 46

3. Nachweis der Nebenprodukte 46

4. Umsetzung von $NaOP(O)Ph_2$ mit Oxalylchlorid 47

III. Darstellung der Acylphosphane 6 47

Allgemeine Vorschrift für die Darstellung von 6a-i aus 5a-i und $(CH_3)_3SiPPh_2$ 47

1. Propan-1,3-dion-1,3-diyl-bis(diphenylphosphan)(6a) 48

2. 2-Methylpropan-1,3-dion-1,3-diyl-bis(diphenylphosphan)(6b) 48

3. 2,2-Dimethylpropan-1,3-dion-1,3-diyl-bis(diphenylphosphan)(6c) 48

4. Butan-1,4-dion-1,4-diyl-bis(diphenylphosphan)(6d) 49

5. Pentan-1,5-dion-1,5-diyl-bis(diphenylphosphan)(6e) 49

6. 3,3-Dimethylpentan-1,5-dion-1,5-diyl-bis-(diphenylphosphan)(6f) 49
7. Hexan-1,6-dion-1,6-diyl-bis(diphenylphosphan)(6g) 50
8. Heptan-1,7-dion-1,7-diyl-bis(diphenylphosphan)(6h) 50
9. Oktan-1,8-dion-1,8-diyl-bis(diphenylphosphan)(6i) 50
IV. Darstellung der Acylphosphanoxide 7 und 13 51
Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung von 7c,h,i und 13 durch Arbusov-Reaktion 51
1. 2,2-Dimethylpropan-1,3-dion-1,3-diyl-bis-(diphenylphosphanoxid)(7c) 51
2. Heptan-1,7-dion-1,7-diyl-bis(diphenylphosphan-oxid)(7h) 51
3. Oktan-1,8-dion-1,8-diyl-bis(diphenylphosphan-oxid)(7i) 52
4. n-Propionyl(diphenyl)phosphanoxid (13) 52
V. 4,4-Dimethyl-6-diphenylphosphoryl-1-oxacyclo-5-hexan-2-on (9f) 52
VI. Darstellung der phosphorylierten Alkohole 10, 11, 14 und 16 53
Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung von 10g,h durch Oxidation von 6g,h mit molekularem Sauerstoff in Gegenwart von $HP(O)Ph_2$ 53
1. 1,1,6,6-Tetrakis(diphenylphosphoryl)hexan-1,6-diol (10g) 53
Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung von 10h,i aus 7h,i und $HP(O)Ph_2$ 54

2. 1,1,7,7-Tetrakis(diphenylphosphoryl)heptan-1,7-diol (10h) 54
a) Aus 7h und $HP(O)Ph_2$ 54
b) Durch Oxidation von 6h in Gegenwart von $HP(O)Ph_2$ 54
3. 1,1,8,8-Tetrakis(diphenylphosphoryl)oktan-1,8-diol (10i) 55
4. 1,7-Bis(dimethylphosphoryl)-1,7-bis(diphenylphosphoryl)-oktan-1,8-diol (11i) 55
5. 1,1-Bis(diphenylphosphoryl)propanol (14) 55
6. 2-Methyl-1-diphenylphosphoryl-1-propanol (16c) . 56
Headspace-GC-Nachweis von CO_2 56

LITERATURVERZEICHNIS 58
ZUSAMMENFASSUNG 65

E I N L E I T U N G

In den letzten Jahren ist über zahlreiche Untersuchungen zum Verhalten monofunktioneller Acyl- und Aroyl(diorganyl)-phosphane berichtet worden[1-14]. Perfluorierte, bei Verwendung eines Katalysators auch nichtfluorierte Acylphosphane decarbonylieren beim Erhitzen unter Bildung von sonst zum Teil schwer zugänglichen Triorganylphosphanen[3,4,15]. Chlorierte Spezies können unter bestimmten Voraussetzungen als Quelle für Chlorketene dienen[16-18]. Während Acyl(dialkyl)-phosphane bei der Einwirkung von molekularem Sauerstoff ausschließlich in die entsprechenden Phosphanoxide übergehen[19-21], zeigen Acyl(diaryl)phosphane ambivalentes Verhalten. In Lösung gelingt bei niedriger lokaler Sauerstoffkonzentration eine selektive Oxidation des dreibindigen Phosphors. Besitzt die Acylgruppe einen + I-, - I- oder - M-Effekt, erhält man die gegenüber Nucleophilen äußerst empfindlichen Acyl(diaryl)-phosphanoxide[16,22-25]. Handelt es sich um einen Benzoylrest, der einen Substituenten mit starkem + M-Effekt trägt, ist das resultierende Oxid überraschend stabil[22]. Ohne Lösungsmittel wird bei hoher lokaler Sauerstoffkonzentration in einem radikalischen Ablauf nur die α-Carbonylgruppe unter Abspaltung von Kohlendioxid angegriffen[23]. Eine Mittelstellung nehmen bestimmte Aroyl(diphenyl)phosphane ein. Sie bieten dem Sauerstoff bei höherer Temperatur die Carbonylfunktion und den Phosphor als reaktive Zentren an, wobei man die instabilen

Aroylphosphinate[26] erhält.

Zu den wichtigsten und interessantesten Folgeprodukten der Acylphosphane gehören die lange Zeit gesuchten und nur postulierten Acyl- und Aroyl(diaryl)phosphanoxide[27-37], die sowohl in anwendungstechnischer Hinsicht (Photopolymerisation[38-41], Pflanzenschutz[42-45]) als auch als Ausgangsmaterial für viele weitere Reaktionen Bedeutung erlangt haben[2,7,23-25,46-53]. Neben der direkten Oxidation von Acylphosphanen mit getrocknetem Sauerstoff[11,16,23,54] eignen sich zu ihrer Darstellung die Einwirkung von Carbonsäureanhydriden und -chloriden auf $HP(O)Ph_2$[11,13,24], von Chlordiorganylphosphanen auf Carbonsäuren[30,31] und besonders auch die Arbusov-Reaktion[55-57] von CH_3OPPh_2 mit dem entsprechenden Säurechlorid. In Abhängigkeit elektronischer und sterischer Effekte unterliegen sie einer Dimerisierung[24,58] oder sie stehen in einem temperaturabhängigen Gleichgewicht mit den isomeren Acyloxyphosphanen[16,22,52,59]. Mit protischen Solventien oder sekundären Phosphanoxiden bilden sie biologisch potentiell wirksame phosphorylierte Alkohole[11,16,22-26], welche sich in die isomeren Phosphinate umlagern können[11,16,22-24,26,60]. Eine weitere Variante bieten Phosphane mit α,β-ungesättigten Acylresten, da sie mit dem β-C-Atom der Acylgruppe Nucleophilen ein zusätzliches reaktives Zentrum anbieten. Auf diese Weise sind seit kurzem diphosphorylierte, stabile Enole zugänglich[61,62].

Verfügt ein Molekül über zwei Acylphosphan-Reste, so sollte dies nicht ohne Einfluß auf Stabilität und Reaktivität, auch

der Folgeprodukte bleiben. Mit zunehmender Kettenlänge des bifunktionellen Acylrestes ändern sich die elektronischen und sterischen Gegebenheiten, außerdem sollten bei günstigen Voraussetzungen auch intramolekular verlaufende Sekundärreaktionen möglich sein. Deshalb wurde in dieser Arbeit zunächst das Verhalten des schon bekannten Oxalyl-bis(diphenylphosphans[9,63]) gegenüber molekularem Sauerstoff geprüft. Anschließend wurden die Untersuchungen auf die höheren Homologen ausgedehnt. In der Tat zeigte sich, daß die Kohlenstoffkettenlänge des jeweils vorliegenden Acylrestes von ausschlaggebender Bedeutung für das Reaktionsverhalten der betreffenden Verbindungen ist.

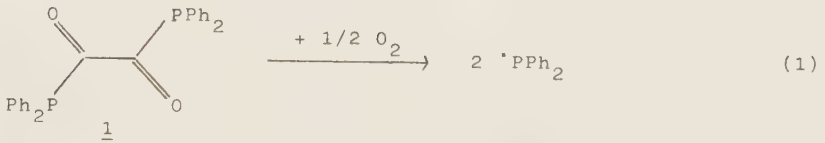
A L L G E M E I N E R T E I L

I. Das Verhalten von Oxalyl-bis(diphenylphosphan) gegenüber Sauerstoff

Beim Einleiten von Sauerstoff in eine etherische Lösung von Oxalyl-bis(diphenylphosphan) (1) entsteht nicht das zunächst erwartete Oxalyl-bis(diphenylphosphanoxid). Vielmehr isoliert man etherschwerlösliches Tetraphenyldiphosphandioxid (2), sowie die in diesem Solvens löslichen Verbindungen Diphenylphosphinsäure (3) und Diphenylphosphinsäureanhydrid (4) in Ausbeuten von etwa 50, 30 bzw. 20 Prozent (vgl. Tab. 1). Die Zufuhr der Sauerstoffmenge pro Zeiteinheit erweist sich für die Produktzusammensetzung als unerheblich. 2, 3, und 4 lassen sich leicht IR- und ^{31}P-NMR-spektroskopisch identifizieren. Die beiden Carbonylgruppen von 1 werden zu etwa gleichen Teilen als CO und CO_2 abgespalten und gaschromatographisch quantitativ bestimmt.

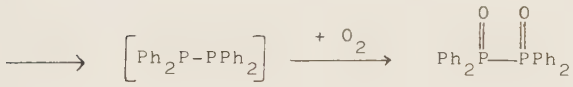
Die Art der Produkte kann sinnvollerweise nur durch zwei miteinander konkurrierende Reaktionsmechanismen erklärt werden. Unter Eliminierung von CO und CO_2 hat der Sauerstoff die Möglichkeit, die geminalen Carbonylgruppen von 1 anzugreifen. Dabei werden gleichzeitig die Radikale $^{\bullet}PPh_2$ freigesetzt, welche bei Anwesenheit von überschüssigem Sauerstoff über Tetraphenyldiphosphan zu 2 rekombinieren [Gl.(1)]. Wasser wirkt als Radikalfänger[23], so daß die Radikale $^{\bullet}PPh_2$

im wesentlichen unter Bildung von 3 [Gl.(2)] und geringer Mengen von $HP(O)Ph_2$ abgefangen werden.

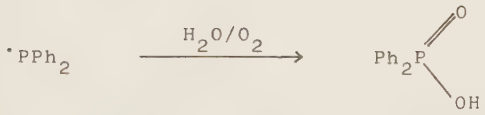


(1)

1



2

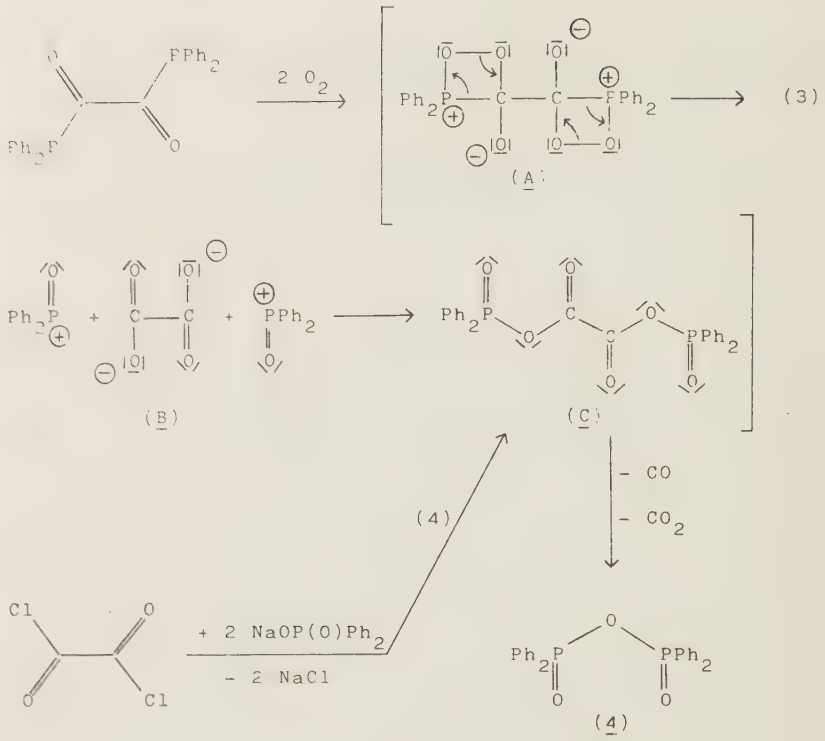


(2)

3

Alternativ addiert sich der Sauerstoff im Rahmen eines ionischen Mechanismus[26] an beide $P\text{-}C_{Acyl}$-Gruppen (A) [Gl.(3)]. Über eine ionische Zwischenstufe (B) erfolgt Umlagerung in das instabile gemischte Anhydrid (C), das schließlich vollständig in CO, CO_2 und 4 zerfällt. Dieser Reaktionsablauf wird durch die Tatsache gestützt, daß die Umsetzung von $NaOP(O)Ph_2$ mit Oxalylchlorid das gleiche Ergebnis liefert [Gl.(4)].

Durch geeignete Auswahl des Lösungsmittels läßt sich entweder der radikalische oder ionische Mechanismus bevorzugen. Dies ergibt sich aus der lösungsmittelabhängigen Produktzusammensetzung. Leitet man den Sauerstoff in eine benzolische



Lösung von 1, so steigt die Ausbeute von 2 auf über 60 Prozent, während die von 4 vollständig zurückgeht. Die Mengenverhältnisse von CO und CO_2 bleiben dagegen unverändert. Als Nebenprodukt von 2 tritt auch $HP(O)Ph_2$ auf. Eine konzentriert etherische Lösung von 1 zeigt ähnliches Verhalten.

Eine Oxidation von 1 ohne Lösungsmittel entsprechend früheren Versuchen zur "schnellen Oxidation" von Acyl(diaryl)-phosphanen[23] gelingt dagegen nicht. Überraschenderweise verhält sich 1 in rigoros getrockneter Sauerstoffatmosphäre völlig inert und kann unzersetzt über den Schmelzpunkt

Tab. 1. Ausbeuten, Schmelzpunkte und $^{31}P\{^{1}H\}$-NMR-Daten (in $CHCl_3$) der Oxidationsprodukte von 1 in Abhängigkeit vom Solvens

Solvens	Ausbeuten [% bzw. mmol/mmol]	Schmp. [°C][a]	^{31}P [ppm][b]
Ether	2: 51; 3: 29;	2: 164 (Toluol)	2: 23.55
	4: 20; CO: 0.71	3: 190 ($CHCl_3$)	3: 32.81
	CO_2: 0.84	4: 144 ($CHCl_3$)	4: 28.31
Benzol	2: 61; 3: 37;	2: 165 (Toluol)	2: 23.78
	4: 0; CO: 0.76	3: 189 ($CHCl_3$)	3: 31.74
	CO_2: 0.85		
CCl_4	2: 0; 3: <1;	4: 143 ($CHCl_3$)	3: 33.09
	4: 86; CO: 0.92		4: 28.26
	CO_2: 0.87		

[a] Lit.[23,26]: 2: 166°C, 3: 190°C, 4: 145°C; [b] Lit.[64,65]: 2: 23.6, 3: 32.74, 4: 28.41.

hinaus erhitzt werden.

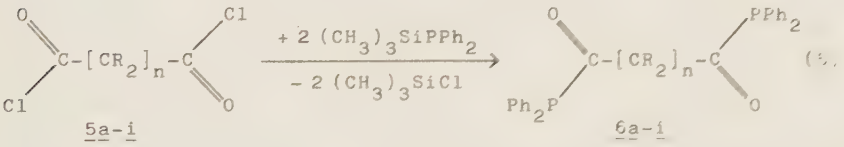
Fast vollständig unterdrücken läßt sich die radikalische Reaktion bei Verwendung von Tetrachlormethan, da letzteres als Radikalinhibitor wirkt, sodaß fast nur 4 anfällt. Im ^{31}P-NMR-Spektrum geben sich außerdem etwas $ClPPh_2$ und $ClP(O)Ph_2$ zu erkennen. Diese Produkte stammen vermutlich aus Radikalabfangsreaktionen mit dem Lösungsmittel.

Am Beispiel von 1 konnte damit erstmals gezeigt werden, daß nicht nur die selektive Oxidation des Phosphors unter Bildung eines Phosphanoxids, sondern auch der gleichzeitige Angriff an Carbonylfunktion und Phosphor in Konkurrenz mit dem radikalischen Abbau des Moleküls treten kann. Der Grund für dieses Verhalten dürfte in der besonderen Instabilität des noch unbekannten Oxalyl-bis(diphenylphosphanoxids) zu suchen sein. So ist diese Verbindung im Gegensatz zu den Aroyl(diaryl)phosphanoxiden auch auf andere Weise nicht zugänglich. Versuche, das Oxid durch Arbusov-Reaktion aus Oxalylchlorid und Ph_2POCH_3 oder durch Umsetzung des Säurechlorids mit $HP(O)Ph_2$ zu gewinnen, schlagen ohne Ausnahme fehl.

II. Darstellung und Charakterisierung bifunktioneller Acyl-bis(diphenylphosphane)(6)

1. Darstellung und Eigenschaften

Die neuen, bifunktionellen Acylphosphane 6a-i erhält man nach bewährtem Verfahren[8,9,14,19,61,66,67] durch Einwirkung von $(CH_3)_3SiPPh_2$ auf eine Lösung der entsprechenden Säurechloride 5a-i in Ether [Gl.(5)]. Aus der Reaktionslösung kristallisieren bei -50°C 6a,c-e,g,i als gelbe bis farblose Verbindungen. Bei 6b,f,h handelt es sich um gelbe bis farblose, nicht destillierbare, analysenreine Flüssigkeiten von öliger Konsistenz, die sich der Kristallisation hartnäckig

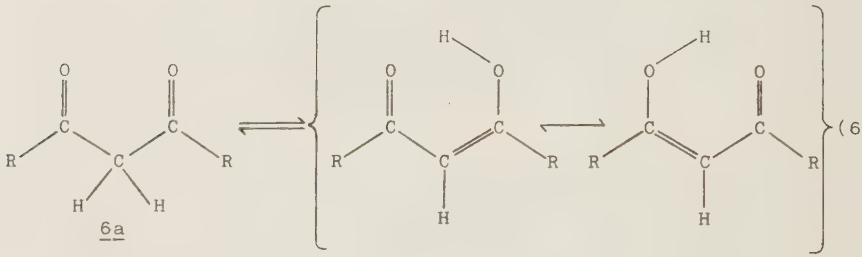


5a-i → 6a-i (5)

$[CR_2]_n$	$[CH_2]_1$	$[HCCH_3]_1$	$[C(CH_3)_2]_1$	$[CH_2]_2$	$[CH_2]_3$
	a	b	c	d	e

$[CR_2]_n$	$[CH_2C(CH_3)_2CH_2]_1$	$[CH_2]_4$	$[CH_2]_5$	$[CH_2]_6$
	f	g	h	i

widersetzen. In Benzol und Toluol, sowie in allen polaren organischen Solventien sind 6a-i leicht löslich und hydrolisieren an feuchter Luft, sind aber unter Stickstoffatmosphäre unterhalb 0°C lagerstabil. Nach den IR- und NMR-Spektren liegt bei 6a ein tautomeres Keto-Enol-Gleichgewicht vor [Gl.(6)], das sich bevorzugt auf der Seite des Enols mit intramolekularer Wasserstoffbrücke befindet. Die Integration der Peaks im ^{1}H-NMR-Spektrum spricht für einen Enolisierungsgrad von ca. 90 % (in $CDCl_3$). Im Gegensatz dazu bevorzugt 6b ausschließlich die Ketoform.



6a

R = PPh_2

2. Diskussion spektroskopischer Daten

2.1. IR-, Raman- und NMR-Spektren

Das IR-Spektrum von 6a weist eine charakteristische, intensive Bande bei 1549 cm^{-1} auf, die dem gekoppelten System von ν(C=C) und ν(>C=O) der enolisierten Spezies zuzuordnen ist (vgl. Abb. 1). Die Carbonylgruppen von 6b-i absorbieren

von der Kettenlänge des Acylrestes wenig beeinflußt im Bereich bekannter, monofunktioneller Acylphosphane (vgl. Tab. 2). In den Raman-Spektren beobachtet man die entsprechenden Absorptionen erwartungsgemäß mit erheblich geringerer Intensität.

Bedingt durch die Keto-Enol-Tautomerie treten im $^{31}P\{^{1}H\}$-NMR-Spektrum von 6a zwei Singuletts auf (vgl. Tab. 2), deren Zuordnung sich aus den unterschiedlichen Intensitäten durch Vergleich mit dem ^{1}H-NMR-Spektrum ergibt, aus dem die Lage des Gleichgewichts hervorgeht. Entsprechend der zwei äquivalenten Phosphoratome findet man in den Spektren der Acylphosphane 6b-i nur Singuletts, die sich in Bereichen bekannter monofunktioneller Spezies befinden[16,22,60].

Die Keto-Enol-Tautomerie der $OCCH_2CO$-Gruppe in 6a führt im ^{1}H-NMR-Spektrum in bekannter Weise zu drei Signalgruppen bei δ = 15.7 (H-Brücke, Enol-Form), δ = 5.68 ($\geqslant C-H$, Enol-Form) und δ = 3.68 ($\succ CH_2$, Keto-Form)(vgl. Tab. 3). Die beiden zuletztgenannten Signale sind durch ^{31}P-Kopplung in Tripletts aufgespalten, wobei $^{3}J_{HP}$ bei der Enolform mit 0.57 Hz gegenüber der Keto-Form, deren Kopplungskonstante mit 3.29 Hz mit entsprechenden Werten der Phosphane 6e-i verglichen werden kann, deutlich verringert ist. In 6d liegt ein $[(AA')X]_2$-Spinsystem vor[68,69], das für die Protonen demnach zu erwartende Signal erscheint in Form eines Pseudo-Tripletts bei δ = 2.76 ppm (Abb. 2). Die ^{1}H-NMR-Spektren von 6b,c,e-i zeigen die erwarteten Signale, deren Lage und Flächenintegrale die für diese Verbindungen angenommene Struktur stützen.

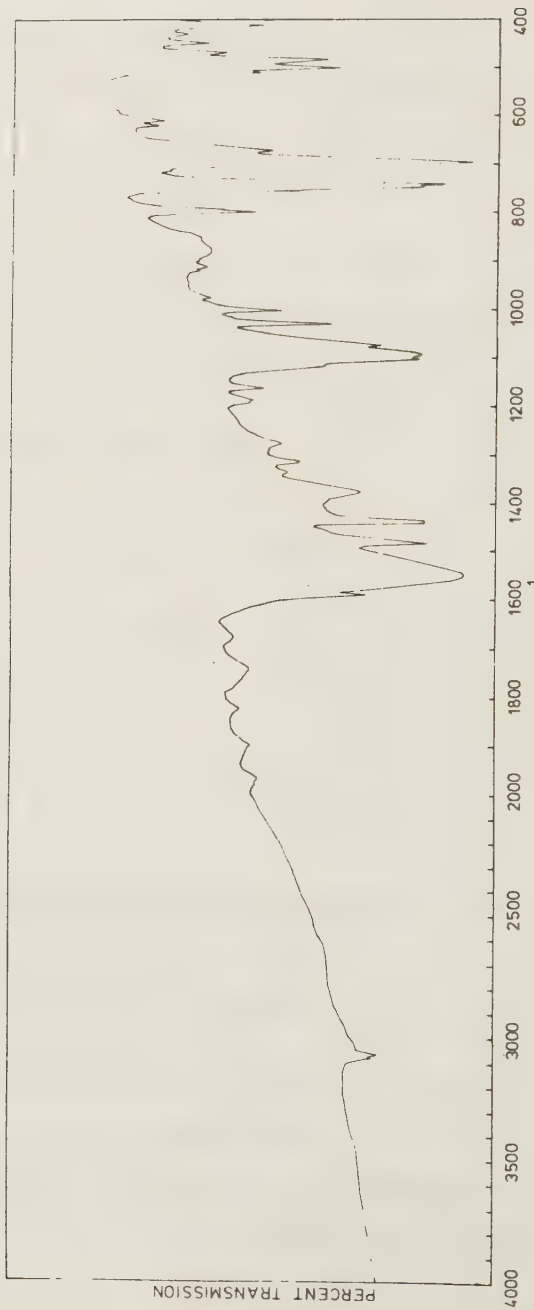


Abb. 1. IR-Spektrum (in KBr) des Acylphosphans 6a im Bereich von 400 - 4000 cm^{-1}

Tab. 2. Charakteristische IR (fest/KBr)- und Raman (Festkörper)-Banden (cm^{-1}) sowie $^{31}P\{^{1}H\}$-NMR-Daten (δ in ppm, in $CHCl_3$) der Phosphane 5a-i

	ν(>C=O)		^{31}P
	IR	RAMAN	
6a	1549 sst[a]	1548 m	21.88[b]
			2.04[c]
6b	1686 st		20.04
6c	1662 sst	1661 s-m	12.44
6d	1675 sst	1678 s	16.73
6e	1672 sst	1678 s	16.92
6f	1676 sst[d]		20.45
6g	1662 sst	1664 s	16.80
6h	1670 sst[d]		16.69
6i	1670 sst	1670 s	16.66

[a] + ν(C=C).- [b] Keto-Form.- [c] Enol-Form.- [d] Film.

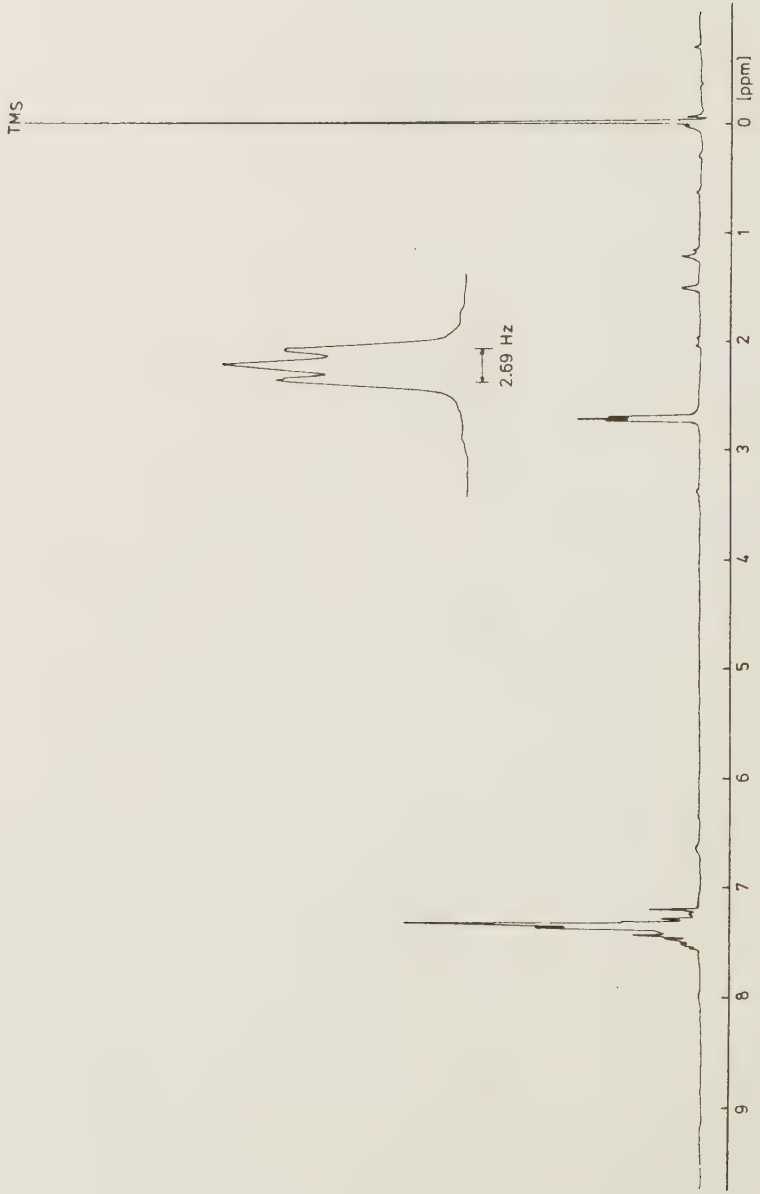


Abb. 2. ^{1}H-NMR-Spektrum (in $CDCl_3$) des Acylphosphans 6d

Tab. 3. Chemische Verschiebungen δ(in ppm) und Kopplungskonstanten J (in Hz) in den ^{1}H-NMR-Spektren (in $CDCl_3$) der Acylphosphane 6a-i

	Chemische Verschiebungen		Zuordnung	Kopplungskonstanten
6a	15.7	(s)	OH[a]	
	5.68	(t)	CH[a]	$^3J_{HP}$ = 0.57
	3.68	(t)	CH_2[b]	$^3J_{HP}$ = 3.29
6b	4.37	(m)	CH	
	1.03	(d)	H_3CCH	$^3J_{HH}$ = 6.75
6c	1.24	(s)	$C(CH_3)_2$	
6d	2.74-2.77	(m)	CH_2CH_2	
6e	2.46	(td)	$CH_2CH_2C(O)P$	$^3J_{HH}$ = 5.7 $^3J_{HP}$ = 3.9
	1.82	(quint)	$CH_2CH_2CH_2$	$^3J_{HH}$ = 5.7
6f	2.73	(d)	$CH_2C(O)P$	$^3J_{HP}$ = 4.88
	0.93	(s)	$C(CH_3)_2$	
6g	2.30-2.55	(m)	$CH_2C(O)P$	$^3J_{HP}$ = 3.41[c]
	1.30-1.55	(m)	$CH_2CH_2CH_2CH_2$	
6h	2.31-2.59	(m)	$CH_2(CH_2)_3CH_2$	
	0.81-1.69	(m)	$CH_2(CH_2)_3CH_2$	
6i	2.46	(td)	$P(O)CCH_2CH_2$	$^3J_{HH}$ = 6.9 $^3J_{HP}$ = 3.7
	0.91-1.69	(m)	$CH_2(CH_2)_4CH_2$	

[a]Enol-Form.- [b]Keto-Form.- [c]aus Doppelresonanzspektrum.

Tab. 4. Elektronenstoßinduzierte Massenspektren (70 eV; Temp. der Ionenquelle 200°C) der Acyl-bis(diphenylphosphane) 6a-i (Intensitäten bez. auf den Basispeak I = 100)

Fragment	6a	6b	6c	6d	6e	6f	6g	6h	6i
	m/e (I)	m/e (I)	m/e (I)	m/e (I)	m/e (I)	m/e (I)	m/e (I)	m/e (I)	m/e (I)
$[M]^+$	440[a]	454[a]	468 (1)	454 (7)	468 (1)		482[a]		
$[M - CO]^+$			440 (2)	426 (1)	440 (1)				
$[M - PPh_2]^+$			283 (1)	269 (100)	283 (100)				325 (2)
$[M - OCPPh_2]^+$			255 (2)	241 (6)	255 (11)				297 (4)
$[M - CH_2C(O)PPh_2]^+$			241 (1)	227 (52)	241 (3)				269 (5)[b]
$[Ph_2P\text{-}PPh_2]^+$			370 (80)	370 (7)	370 (9)				370 (36)
$[PPh_3]^+$			262 (4)	262 (6)	262 (5)		262 (11)		262 (1)
$[OPPh_2]^+$			201 (6)	201 (2)	201 (2)				201 (3)
$[HPPh_2]^+$	186 (77)	186 (50)	186 (33)	186 (29)	186 (30)	186 (50)	186 (42)	186 (48)	186 (100)
$[PPh_2]^+$	185 (4)	185 (2)	185 (100)	185 (56)	185 (43)	185 (2)	185 (3)	185 (2)	185 (31)
$[PPh_2 - 2\,H]^+$	183 (22)	183 (14)	183 (88)	183 (94)	183 (84)	183 (14)	183 (23)	183 (13)	183 (59)
	152 (5)	152 (5)	152 (14)	152 (11)	152 (14)	152 (5)	152 (6)	152 (6)	152 (10)
$[PPh]^+$	108 (100)	108 (100)	108 (37)	108 (49)	108 (69)	108 (100)	108 (100)	108 (100)	108 (100)
$[Ph]^+$	77 (2)	77 (3)	77 (3)	77 (4)	77 (6)	77 (3)	77 (3)	77 (2)	77 (5)

[a] Aus Felddesorptions-Massenspektrum (8 kV).- [b] $[M - CH_2CH_2C(O)PPh_2]^+$.

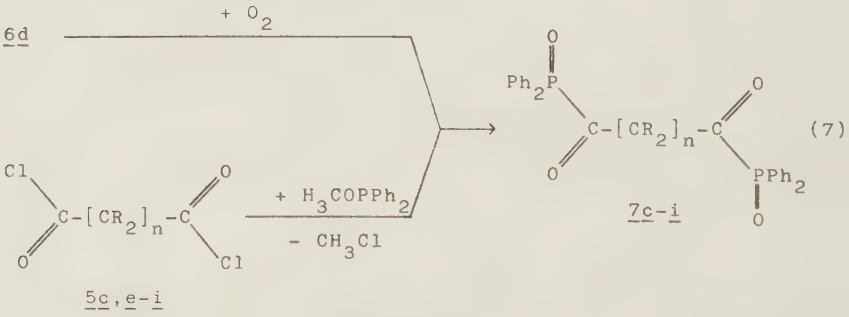
2.2 Massenspektren

Versuche, osmometrische Molmassebestimmungen durchzuführen, führten bei den Acylphosphanen 6a-i wegen der hohen Oxidations- und Hydrolyseempfindlichkeit stets zu negativen Ergebnissen. Der monomere Aufbau von 6a-e,g wird jedoch durch massenspektroskopische Untersuchungen bewiesen. Während bei 6c-e im elektronenstoßinduzierten Massenspektrum ein Molekülpeak mit geringer Intensität auftritt, bringt für 6a,b,g erst die schonendere Felddesorptionsmethode den gewünschten Erfolg (vgl. Tab. 4). 6f,h,i zersetzen sich auch unter den bei der Aufnahme von Felddesorptions-Massenspektren erforderlichen Meßbedingungen oder gehen Folgereaktionen ein, sodaß man nur schwer interpretierbare und reproduzierbare Spektren erhält. Die elektronenstoßinduzierten Spektren zeigen in allen Fällen das durch P-C-Bindungsbruch gebildete Fragment $[PPh_2]^+$, welches nach einem bekannten Schema weiter abgebaut wird[70-72]. Der bei 6d,e auftretende Peak für $[M - CO]^+$ weist auf eine Decarbonylierung unter den Zerfallsbedingungen im Spektrometer (200°C) hin. Auffallend intensiv ist jeweils der Peak bei $[PPh]^+$, bei allen Acylphosphanen, die keinen Molekülpeak zeigen (6a,b,f-i), erscheint er mit I = 100 %.

III. Darstellung und Charakterisierung der bifunktionellen Acyl-bis(diphenylphosphanoxide) 7 und des ungesättigten Lactons 9

1. Darstellung und Eigenschaften

Acylphosphanoxide sind ganz allgemein häufig durch direkte Oxidation der entsprechenden Acylphosphane mit getrocknetem Sauerstoff[11,16,23,54] oder durch Arbusov-Reaktion[55-57] zugänglich. 7a,b lassen sich nach keinem dieser Verfahren gewinnen, was vermutlich auf die Acidität der Methylenprotonen zurückzuführen ist. Wahrscheinlich bilden sich zunächst die erwarteten Oxide 7a,b, die aber mit den vorhandenen aciden Protonen sofort Folgereaktionen eingehen[24,52]. Massenspektren zeigen in allen Fällen größere Fragmente als die der gesuchten Massenzahl. 7c,h,i erhält man durch Arbusov-Reaktion aus den entsprechenden Säurechloriden 5c,h,i und



Ph_2POCH_3 ohne Lösungsmittel als farbloses Festprodukt (7c) bzw. farblose, viskose Öle (7h,i) [Gl. (7)]. Auf Grund der IR-Spektren (vgl. Abb. 3) bilden 7h und in geringerem Maße auch 7i zusätzlich die isomeren Acyloxyphosphane, mit denen sie sich in einem temperaturabhängigen Gleichgewicht befinden[16,22,52,59]. 7c,h,i sind äußerst hydrolyseempfindlich und lösen sich in polaren organischen Solventien, außerdem in Benzol und Toluol.

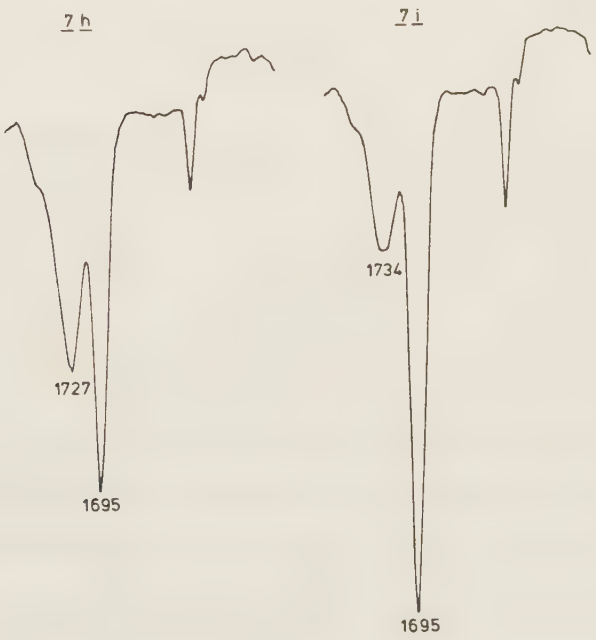
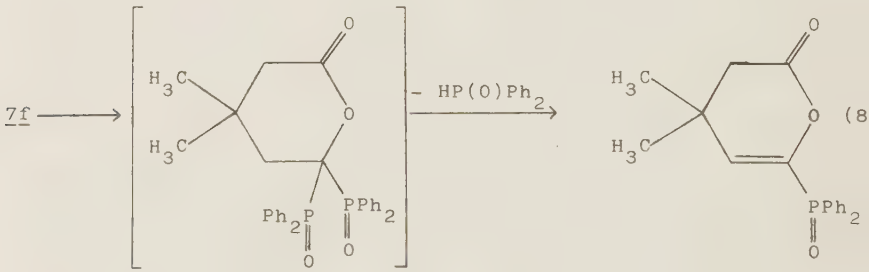


Abb. 3. Carbonylbereich in den IR-Spektren (Film) der Acyl-bis(diphenylphosphanoxide) 7h,i

Auch das Säurechlorid 5f reagiert mit Ph_2POCH_3, allerdings nicht zu 7f, sondern zum farblosen, relativ hydrolysebeständigen, in polaren Solventien sowie Benzol und Toluol leichtlöslichen, γ-ungesättigten Lacton 9f. Dessen Entstehung läßt sich durch intramolekulare Cyclisierung von intermediär auftretendem 7f nach einem der Dimerisierung von Acylphosphanoxiden analogen Mechanismus erklären[58], die zunächst zum instabilen, gesättigten diphosphorylierten Lacton 8f führt [G1.(8)]. Dieses geht unter Eliminierung von $HP(O)Ph_2$ schließlich in 9f über:



8f 9f

Für die vorübergehende Existenz von 8f spricht das Felddesorptions-Massenspektrum des Rohprodukts der Umsetzung von 5f mit Ph_2POCH_3, dessen intensivster Massenpeak bei m/e = 528 der Molmasse von 8f entspricht.

Wahrscheinlich reagieren die aus 6d durch Oxidation mit Sauerstoff oder aus den Säurechloriden 5g,e und Ph_2POCH_3 intermediär auftretenden Oxide 7d,e,g ebenfalls unter intramolekularer Cyclisierung. Dafür sprechen vor allem die

Massen- und IR-Spektren, welche stets Peaks der gesuchten Molmassen [m/e = 486 (M^+), 500 (M^+), 515 (M + H)] zeigen bzw. eine >C=O-Bande im für Lactone charakteristischen Gebiet[73] aufweisen [ν(>C=O) = 1802, 1763, 1770 cm^{-1} (KBr)]. Infolge von unvermeidbaren Nebenreaktionen fallen jedoch keine analysenreinen Produkte an.

2. Diskussion spektroskopischer Daten

2.1. IR-, Raman- und NMR-Spektren

In den IR-Spektren von 7c,h,i sind die >C=O-Banden gegenüber denen der entsprechenden Acylphosphane in charakteristischer Weise um 15 cm^{-1} kurzwellig verschoben und erscheinen im Bereich bekannter monofunktioneller Acylphosphanoxide[11,22-25]. Zusätzlich beobachtet man je eine intensive P=O-Schwingung bei etwa 1200 cm^{-1} (vgl. Tab. 5 und Abb. 4). Um ca. 10 cm^{-1} gegenüber dem Acylphosphan 6f kurzwellig verschoben erscheint ν(>C=O) von 9f bei 1777 cm^{-1} und befindet sich damit im Gebiet von γ-ungesättigten Lactonen[73] (vgl. Tab. 6 und Abb. 5). Während ν(C=C) von 9f im IR-Spektrum bei 1646 cm^{-1} nur mit geringer Intensität absorbiert, weist die entsprechende Raman-Bande mittlere Intensität auf.

Infolge der äquivalenten P-Atome findet man in den $^{31}P\{^1H\}$-NMR-Spektren der Acylphosphanoxide 7c,h,i jeweils nur ein Singulett, das nur bei 7c gegenüber dem entsprechenden

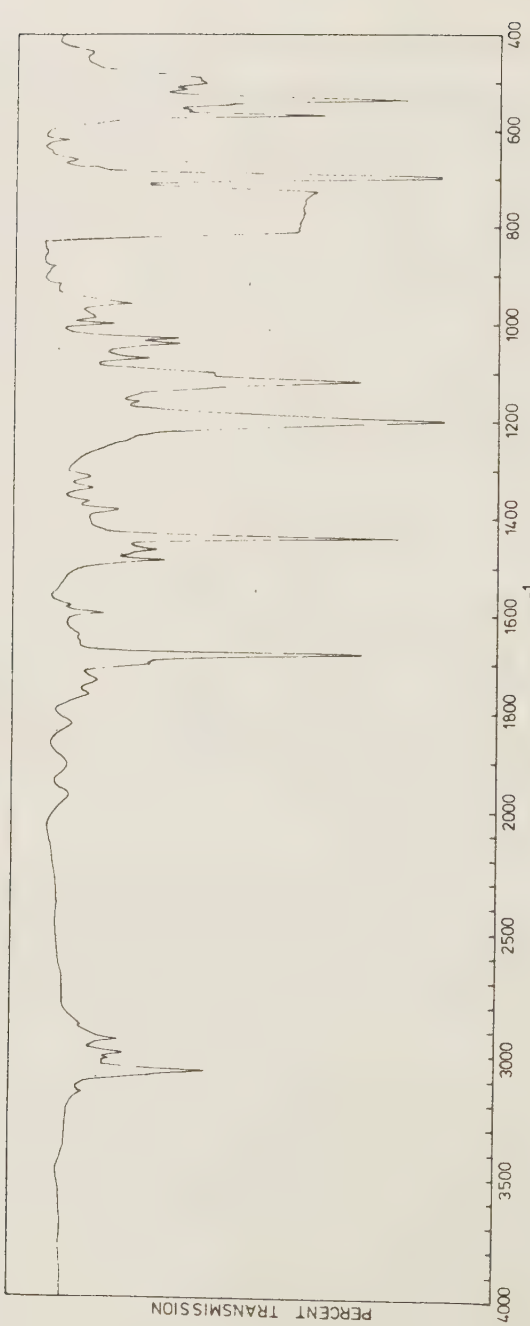


Abb. 4. IR-Spektrum (in CCl_4) des Acylphosphanoxids $(CH_3)_2C[C(O)P(O)Ph_2]_2$ (7c) im Bereich von 400 - 4000 cm^{-1}

Tab. 5. Charakteristische IR-Absorptionen (cm^{-1}) sowie $^{31}P\{^1H\}$-NMR-Daten (δ in ppm, in $CHCl_3$) der Phosphanoxide 7c,h,i

	ν(>C=O)	ν(P=O)	^{31}P
7c	1677 st[a]	1201 sst	17.40
7h	1695 st[b]	1206 sst	16.56
	1727 m[c]		
7i	1695 sst[b]	1204 sst	16.35
	1734 s[c]		

[a] In CCl_4.- [b] Film.- [c] Isomeres Acyloxyphosphan.

Tab. 6. Charakteristische IR-, Raman- und ^{31}P-NMR-Daten des phosphorylierten Lactons 9f

	IR[a]	Raman[b]
ν(>C=O)	1777 sst	1765 m
ν(C=C)	1646 ss	1642 s-m
ν(P=O)	1197 st	1196 m
^{31}P[c]	δ = 16.80 ppm	

[a] In KBr.- [b] Festkörper.- [c] In $CHCl_3$.

Tab. 7. Chemische Verschiebungen δ (in ppm) und Kopplungskonstanten J (in Hz) in den ^{1}H-NMR-Spektren (in $CDCl_3$) der Acylphosphanoxide 7c,h,i und dem Lacton 9f

	Chemische Verschiebungen		Zuordnung	Kopplungskonstanten
7c	1.26	(s)	$C(CH_3)_2$	
7h	2.90-3.30	(m)	$CH_2(CH_2)_3CH_2$	
	1.10-1.85	(m)	$CH_2(CH_2)_3CH_2$	
7i	2.91-3.28	(m)	$CH_2(CH_2)_4CH_2$	
	1.03-1.84	(m)	$CH_2(CH_2)_4CH_2$	
9f	6.55	(dt)	$PCCHCCH_2$	$^3J_{HP}$ = 8.2 $^4J_{HH}$ = 0.73
	2.50	(d)	CH_2CCH	$^4J_{HH}$ = 0.73
	1.22	(s)	$C(CH_3)_2$	

Phosphan merklich tieffeldverschoben ist (vgl. Tab. 5). 9c zeigt ebenfalls das erwartete Singulett (vgl. Tab. 6).

Die ^{1}H-NMR-Spektren von 6,7c sind einander sehr ähnlich (vgl. Tab. 7). Wegen der vergleichbaren chemischen Verschiebung der Methylenprotonen und der Kopplung der Protonen untereinander und zum Phosphor sind die ^{1}H-NMR-Spektren von 7h,i

aus komplizierten Multipletts zusammengesetzt, deren Lage und Flächenintegrale die für diese Verbindungen angenommene Struktur stützen. Bei 9f koppelt das Proton der $\geqslant$C-H-Gruppe mit dem Phosphor, was zunächst zu einer Aufspaltung in ein Dublett führt. Zusätzlich beobachtet man aber eine schwache $^4J_{HH}$-Kopplung zu den Protonen der Methylengruppe, sodaß insgesamt ein Dublett von Tripletts resultiert. Entsprechend ist das Signal der Methylengruppe ebenfalls schwach aufgespalten. Die Protonen der Methylgruppen zeigen das erwartete Singulett.

Im $^{13}C\{^1H\}$-NMR-Spektrum von 9f (vgl. Abb. 6) erkennt man für jedes C-Atom ein Signal. Die Zuordnung resultiert aus dem Vergleich mit bekannten γ-ungesättigten Lactonen[73] und vergleichenden Untersuchungen der P-C-Kopplungen und ^{13}C-Signalintensitäten. Auffallend ist die große Wechselwirkungskonstante $^1J_{CP}$ = 132 Hz. In Übereinstimmung mit der Lage des Signals stimmt dieser Befund mit Angaben überein, die für andere Verbindungen mit gleichem oder ahnlichem Strukturelement gefunden wurden[74].

2.2. Massenspektren

Die monomere Zusammensetzung der Acylphosphanoxide 7h,i ergibt sich aus den Felddesorptions-Massenspektren. Im elektronenstoßinduzierten Massenspektrum von 7c (vgl. Tab. 8) treten mit der höchsten Intensität die durch P-C-Bindungsbruch

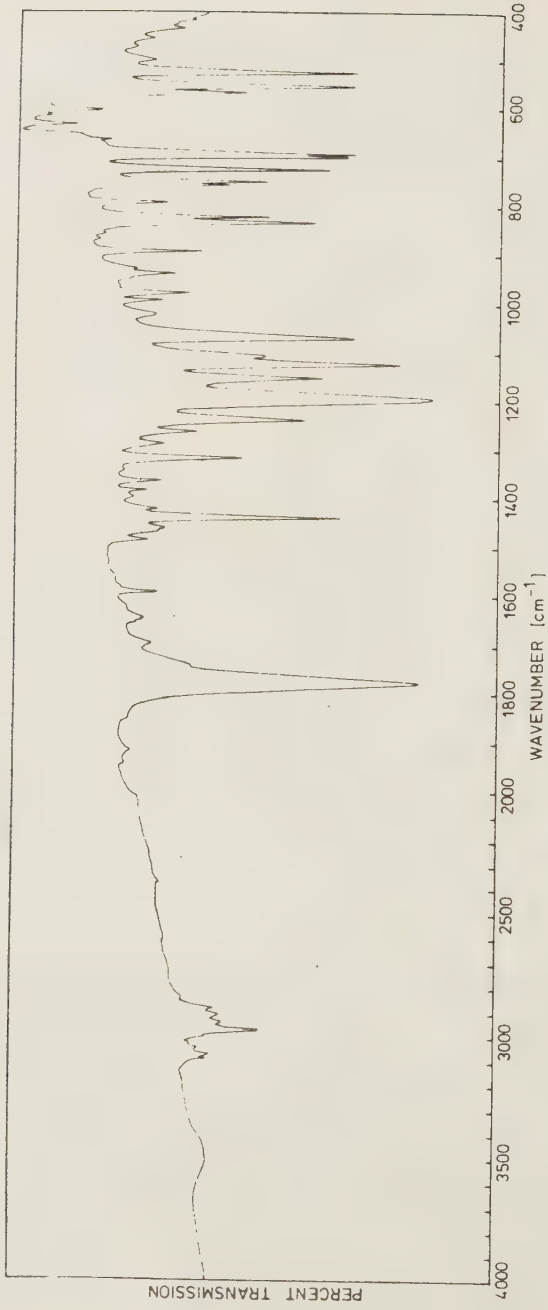


Abb. 5. IR-Spektrum (in KBr) des Lactons 9f im Bereich von 400 - 4000 cm^{-1}

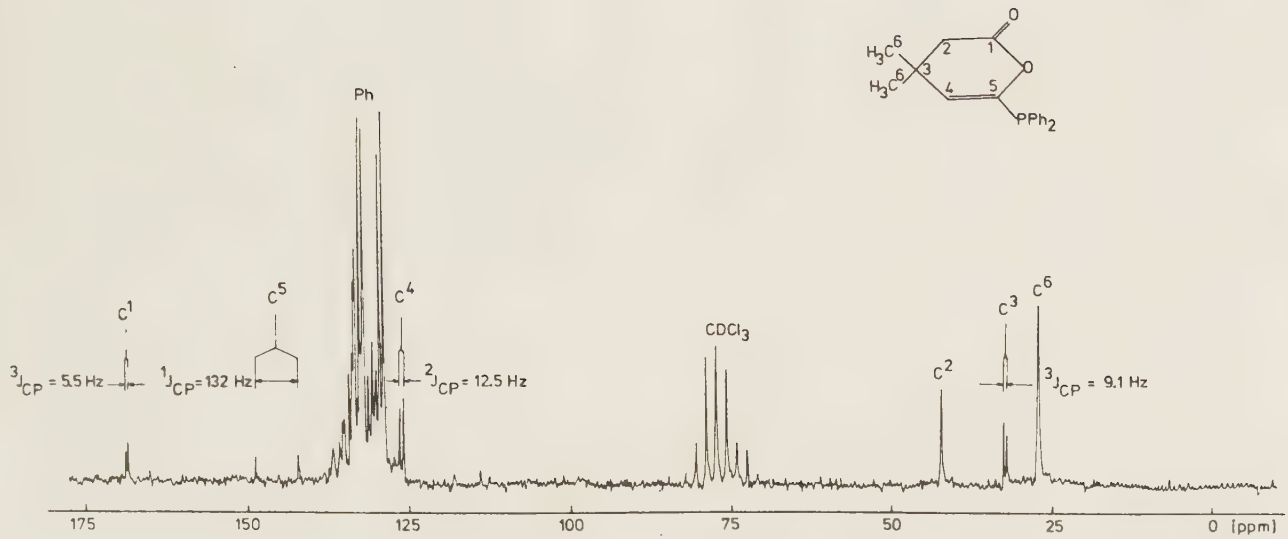


Abb. 6. $^{13}C\{^1H\}$-NMR-Spektrum (in $CDCl_3$) des Lactons 9f ($t = -25\,^{\circ}C$)

gebildeten Teilchen $[P(O)Ph_2]^+$ und $[HP(O)Ph_2]^+$ auf, die nach Eliminierung von Sauerstoff im Sinne der Acylphosphane 6a-i weiter zerfallen.

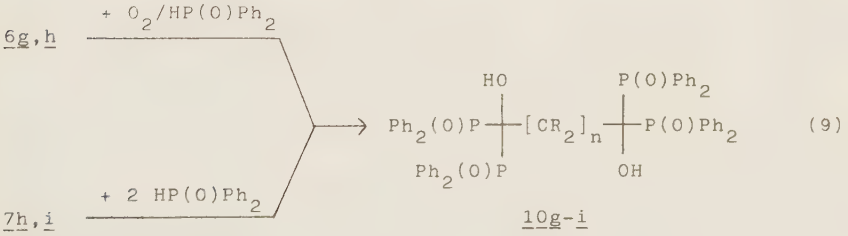
Tab. 8. MS-Daten von Dimethylmalonyl-bis(diphenylphosphanoxid) [m/e, Intensitäten bez. auf den Basispeak mit I = 100 %] Elektronenenergie: 70 eV; Temperatur der Ionenquelle 200°C.

m/e	(I)	Zuordnung
500	(0.2)	$[M]^+$
485	(0.2)	$[M - CH_3]^+$
386	(20)	$[Ph_2POPPh_2]^+$
299	(5)	$[M - OPPh_2]^+$
272	(12)	$[M - C(O)P(O)Ph_2 + H]^+$
262	(15)	$[PPh_3]^+$
244	(17)	$[CH_3C(O)P(O)Ph_2]^+$
202	(100)	$[HP(O)Ph_2]^+$
201	(100)	$[OPPh_2]^+$
185	(8)	$[PPh_2]^+$
183	(18)	$[PPh_2 - 2 H]^+$.
154	(18)	$[Ph_2]^+$
108	(3)	$[PPh]^+$
77	(22)	$[Ph]^+$

IV. Darstellung und Charakterisierung der bifunktionellen, tetraphosphorylierten Alkohole 10, 11 und des phosphorylierten Enols 16

1. Darstellung und Eigenschaften

Oxidiert man die Phosphane 6g,h in Gegenwart stöchiometrischer Mengen von $HP(O)Ph_2$ mit Sauerstoff [Gl.(9)], so lassen sich 7g,h unter Bildung der farblosen, bifunktionellen Alkohole 10g,h abfangen. 10h wird auch direkt durch Einwirkung von $HP(O)Ph_2$ auf 7h erhalten, für 10i erweist sich die Synthese aus $HP(O)Ph_2$ und 7i als die günstigste Methode.

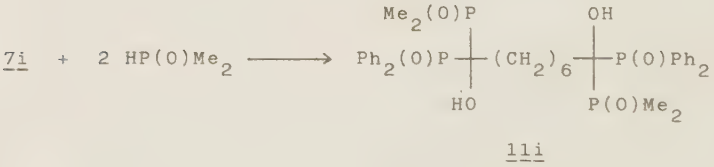


(9)

Die Alkohole zersetzen sich bei Anwesenheit von Luftfeuchtigkeit, in Lösung stehen sie im Gleichgewicht mit 7g-i und $HP(O)Ph_2$ [Gl.(10)]:

(10)

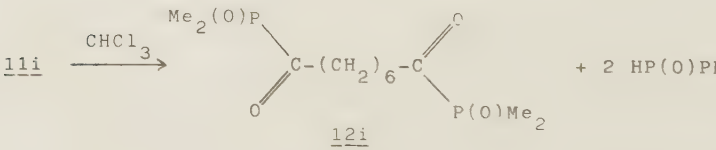
Solche Gleichgewichte konnten auch schon früher bei monofunktionellen, phosphorylierten Alkoholen nachgewiesen werden[22,25,52]. Nach IR- und ^{31}P-NMR-Untersuchungen liegt dieses Gleichgewicht in $CHCl_3$ bei Raumtemperatur völlig auf der Seite der Edukte. In Benzol und Toluol findet man dagegen auch die Produkte 10g-i, wie sich u.a. aus den Felddesorptions-Massenspektren ergibt. Die Tendenz der Rückreaktion diphosphorylierter Alkohole in Acyl- und sekundäre Phosphanoxide dürfte sterische und elektronische Ursachen haben. Um dies zu belegen, wurde 7i auch mit dem sterisch weniger anspruchsvollen $HP(O)Me_2$ zum farblosen, kristallinen Alkohol 11i umgesetzt:



(11)

11i

Tatsächlich hat sich gezeigt, daß der Zerfall von 11i im Gegensatz zu 10i erst nach einigen Minuten einsetzt. Für den sterischen Effekt spricht zusätzlich der Befund, daß 11i unter Abspaltung von $HP(O)Ph_2$ in 12i übergeht:



(12)

12i

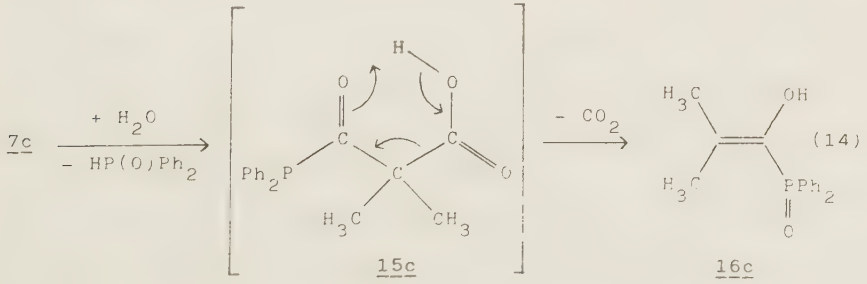
Den Einfluß elektronischer Faktoren erkennt man, wenn man aus 13 und $HP(O)Ph_2$ erzeugtes 14 gemäß

$$C_2H_5C(O)Cl + Ph_2P(O)CH_3 \longrightarrow \underset{13}{C_2H_5C(O)P(O)Ph_2} \qquad (13)$$

$$\xrightarrow{+\ HP(O)Ph_2} \underset{14}{C_2H_5C(OH)[P(O)Ph_2]_2}$$

mit entsprechenden perfluorierten[16] oder teilweise chlorierten[25] Alkoholen vergleicht. Während sich 14 in $CHCl_3$ wie 10g-i verhält, ist der Zerfall bei den chlorierten Spezies weniger ausgeprägt[25], im Falle der perfluorierten Alkohole liegt das Gleichgewicht sogar ganz auf der Seite der Produkte, welche sich in die isomeren Phosphinate umlagern[16].

Versuche 10a-f nach bekannten Methoden[11,23-25,75] zu gewinnen, scheitern. Nur bei Umsetzung von 7c mit stöchiometrischen Mengen Wasser fällt aus der etherischen Lösung eine farblose, kristalline Verbindung an, bei der es sich um das phosphorylierte Enol 16c handelt. 7c wird durch Wasser



(14)

zunächst unter $HP(O)Ph_2$-Eliminierung einseitig hydrolisiert, wobei die instabile phosphorylierte ß-Keto-Carbonsäure 15c als Zwischenprodukt auftritt [Gl.(14)]. Diese spaltet CO_2 ab und liefert dabei stabiles 16c. Die tautomere Ketoform wird nicht beobachtet, mit methanolischer $FeCl_3$-Lösung zeigt 16c eine tiefblaue, für Enole charakteristische[76] Farbreaktion.

2. Diskussion der spektroskopischen Daten

2.1. IR-, Raman- und NMR-Spektren

Die Absorptionen der OH-Valenzschwingungen von 10g-i, 11i erscheinen in den IR-Spektren im für phosphorylierte Alkohole typischen Bereich zwischen 3110 und 3170 cm^{-1} (vgl. Tab. 8; Abb. 7). Außerdem beobachtet man stets zwei oder drei, infolge der Möglichkeit zur Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen gegenüber den entsprechenden Oxiden langwellig verschobene P=O-Banden. Löst man die Alkohole in $CHCl_3$, zeigen sich jeweils eine intensive $\nu(\rangle C{=}O)$ und $\nu(P{-}H)$, die den schnellen Zerfall in die Edukte belegen (vgl. Abb. 8). Das IR-Spektrum des Enols 16c (vgl. Abb. 9) ist durch zwei langwellig verschobene OH-Banden gekennzeichnet, die bei 3022 und 2721 cm^{-1} absorbieren. Letztere erscheint im Bereich bekannter phosphorylierter Enole[61,62,76,77] und weist auf starke Wasserstoffbrückenbindungen hin. Entsprechend lassen sich auch beträchtlich langwellig verschobene P=O-Banden zuordnen,

Tab. 8. Charakteristische IR (KBr)- und Raman (Festkörper)-Banden (cm^{-1}) sowie $^{31}P\{^{1}H\}$-NMR-Daten (in $CHCl_3$; δ in ppm) der phosphorylierten Alkohole 10g,i, 11i und des Enols 16c

		10g	10h	10i	11i	16c
ν(O-H)	IR	3160 st,b	3150 m,b	3170 m,b	3110 st,b	3022 st,b
						2721 sb
ν(C=C)	IR					1635 m
	RAMAN					1634 m
ν(P=O)	IR	1196 sst	1192 st	1190 st	1196 sst	1172 st
		1178 sst	1165 st	1176 sst	1166 sst	1149 sst
		1162 sst		1160 st		1124 st
	RAMAN	1197 s-m	1195 s	1192 s-m	1189 s	1194 s
		1167 ss	1159 s	1162 ss	1161 s	1170 m
						1149 s-m
$\delta^{31}P$		31.00[a]	32.30[b]	29.89[b]	26.48 (d)	27.94
					52.11 (d)	
					$^2J_{PP}$ = 30.81 Hz	

[a] In Toluol.- [b] t = -30°C.

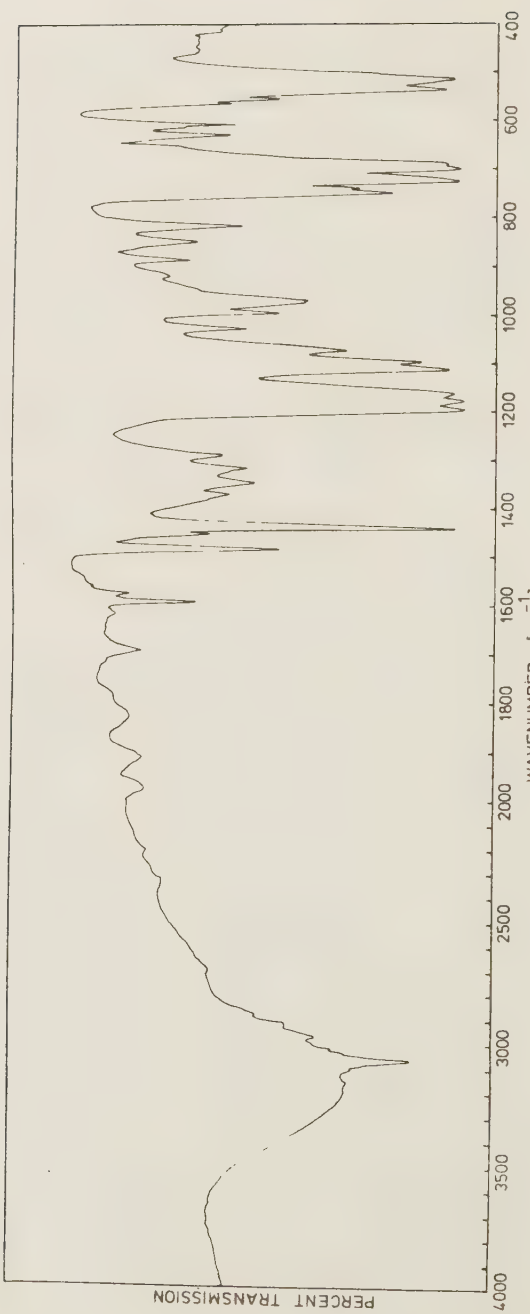


Abb. 7. IR-Spektrum (in KBr) des tetraphosphorylierten Dialkohols 10g im Bereich von 400 - 4000 cm^{-1}

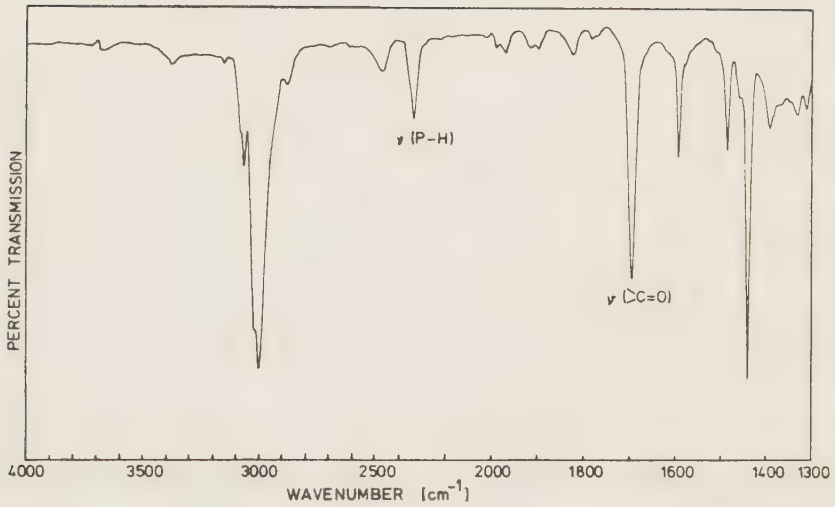


Abb. 8. IR-Spektrum (in $CHCl_3$) von 10g im Bereich von 1300 - 4000 cm^{-1}

deren intensivste sowohl im IR- wie auch im Raman-Spektrum bei 1149 cm^{-1} auftritt. Zusätzlich sind die Spektren von 16c durch ν(C=C) bei ca. 1635 cm^{-1} gekennzeichnet.

Infolge von vier äquivalenten Phosphoratomen findet man in den $^{31}P\{^1H\}$-NMR-Spektren der tetraphosphorylierten Alkohole 10g-i jeweils nur ein Signal (vgl. Tab. 8). Dagegen beobachtet man bei 11i wegen verschiedener P-Atome zwei durch

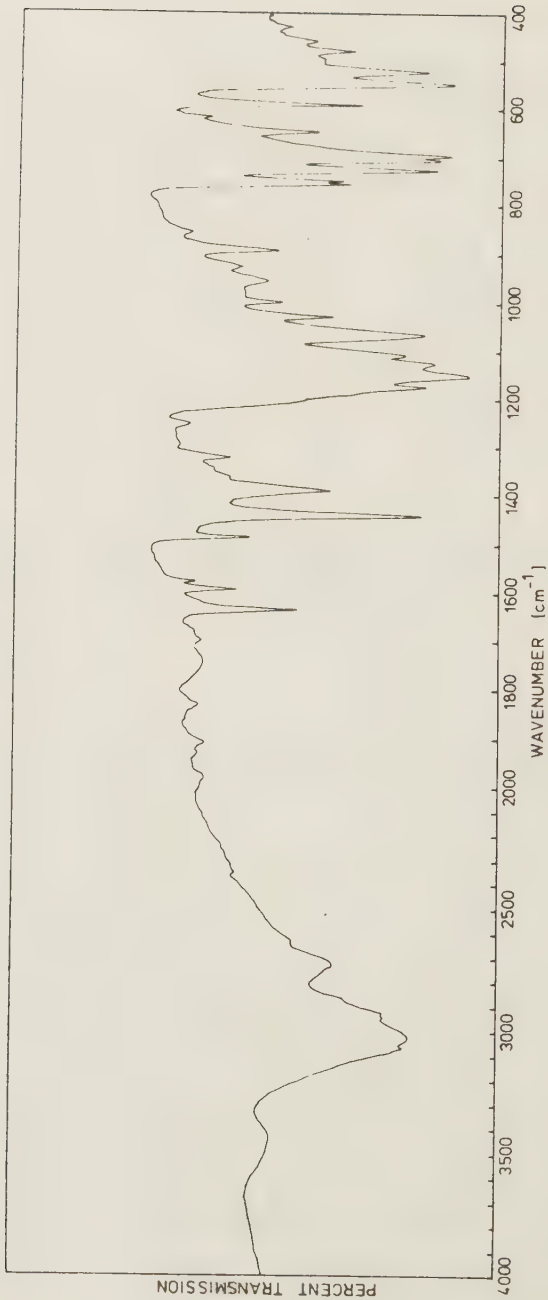


Abb. 9. IR-Spektrum (in KBr) des Enols 16c im Bereich von 400 - 4000 cm^{-1}

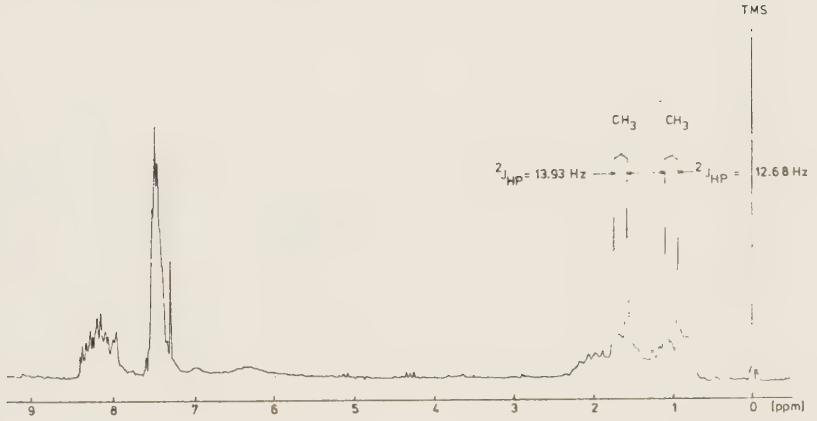


Abb. 10. ^{1}H-NMR-Spektrum (in $CDCl_3$) des Alkohols 11i

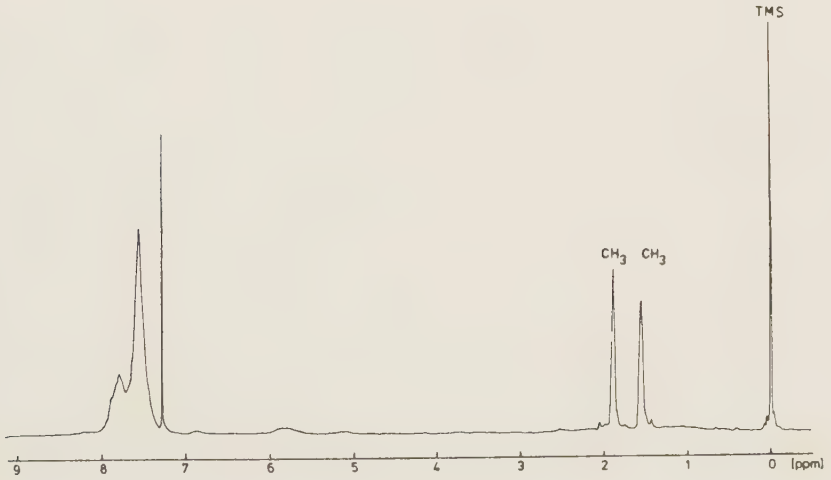


Abb. 11. ^{1}H-NMR-Spektrum (in $CDCl_3$) des phosphorylierten Enols 16c

P-P-Kopplung herrührende Dubletts. Dasjenige bei höherem Feld wird wegen der den Alkoholen 10g-i vergleichbaren Verschiebung den phenylsubstituierten P-Atomen zugeschrieben. 16c weist erwartungsgemäß ebenfalls nur ein Singulett auf.

Der schon bei Raumtemperatur eintretende Zerfall und die geringe Löslichkeit unterhalb von 0°C erschweren die Aufnahme und Interpretation der ^{1}H-NMR-Spektren von 10g-i. Für die Methylprotonen in den Phosphorylresten von 11i ergeben sich durch Kopplung mit dem Phosphor zwei Dubletts (vgl. Abb. 10). Dies weist auf eine durch sterische Effekte verursachte Nichtäquivalenz der Methylgruppen hin.

Da eine Kopplung untereinander oder zum Phosphor nicht festgestellt wird, findet man für die Protonen der beiden Methylgruppen in 16c jeweils nur ein Singulett (vgl. Abb. 11).

In den Spektren des monofunktionellen Oxids 13 und des entsprechenden Alkohols 14 ergeben sich keine Besonderheiten. Die spektroskopischen Daten dieser Verbindungen sind in Tab. 9 aufgelistet.

Tab. 9. Charakteristische IR-, Raman- und NMR-Daten des Oxids 13 und des phosphorylierten Alkohols 14

			13	14
IR	ν(=C=O)	[cm^{-1}]	1695 st[a]	
	ν(OH)	[cm^{-1}]		3210 m,b[b]
	ν(P=O)	[cm^{-1}]	1206 st[a]	1178 sst
RAMAN	ν(P=O)	[cm^{-1}]		1192 m[c]
				1163 s
δ $^{31}P\{^{1}H\}$[d]		[ppm]		32.30 (s)[e]
δ ^{1}H[f]		[ppm]	1.10 (t) $C\underline{H}_3CH_2$	
			$^{3}J_{HH}$ = 7.08 Hz	
			3.10 (qd) $P(O)CC\underline{H}_2CH_3$	
			$^{3}J_{HH}$ = 7.08 Hz	
			$^{3}J_{HP}$ = 0.73 Hz	

[a] Film.- [b] In KBr.- [c] Festkörper.- [d] In $CHCl_3$.- [e] t = -30°C.- [f] In $CDCl_3$.

2.2. Massenspektren

Der Aufbau der Alkohole 10g-i, 11i und 14 ergibt sich aus den Felddesorptions-Massenspektren. Die elektronenstoßinduzierten Massenspektren von 13 und 16c zeigen neben dem Molekülpeak je einen solchen bei $[M - 28]^+$, der auf eine Decarbonylierung unter den Zerfallsbedingungen im Spektrometer (200°C) hinweist. Als intensivste Masse erscheint in beiden Fällen das durch P-C-Bindungsbruch hervorgegangene Fragment $[OPPh_2]^+$, das in bekannter Weise weiter zerfällt[70-72,78] (vgl. Tab. 10).

Tab. 10. MS-Daten des Oxids 13 und des Enols 16c [m/e, Intensitäten (I) bez. auf den Basispeak mit I = 100 %] Elektronenenergie: 70 eV; Temperatur der Ionenquelle 200°C

	13		16c	
Fragment	m/e	(I)	m/e	(I)
$[M]^+$	258	(4)	272	(4)
$[M - CO]^+$	230	(9)	244	(9)
$[OPPh_2]^+$	201	(100)	201	(100)
$[PPh_2]^+$	185	(6)	185	(1)
$[PPh_2 - 2\ H]^+$	183	(11)	183	(15)
$[PPh]^+$	108	(4)	108	(3)
$[Ph]^+$	77	(38)	77	(27)
$[M - OPPh_2]^+$	57	(18)	71	(2)

V. Vergleichende Diskussion der Eigenschaften von bifunktionellen Acyl-bis(diphenylphosphanen) und ihrer Oxidationsprodukte

In Abhängigkeit von der Kettenlänge stellt man bei bifunktionellen Acylphosphanen bzw. Acylphosphanoxiden insgesamt vier verschiedene Reaktionsweisen fest. Liegen wie im Falle des Oxalyl-bis(diphenylphosphans) geminale Carbonylgruppen vor, so erfolgt bei der Oxidation ein vollständiger Abbau des Molekülgerüstes nach einem radikalischen und/oder ionischen Mechanismus. Verlängert man die Kohlenstoffkette auf drei C-Atome, so ist das dimethylierte Oxid 7c zugänglich. Eine Weiterreaktion zum entsprechenden Alkohol findet nicht statt. Vielmehr führt die gezielte Hydrolyse von 7c unter CO_2-Eliminierung zum phosphorylierten Enol 16c. Die Oxide 7d-f mit vier bis fünf C-Atomen bevorzugen intramolekulare Cyclisierung, da hier die Ausbildung fünf- und sechsgliedriger Lactone begünstigt wird. 7g mit sechs C-Atomen stellt das Bindeglied zum vierten Reaktionstyp dar. Bietet man dem Phosphanoxid 7g keinen geeigneten Reaktionspartner an, so erfolgt wahrscheinlich ebenfalls Cyclisierung. Das entsprechende lactonische Siebenringsystem wird aber nicht mehr ausschließlich favorisiert, sodaß sich 7g in Form des tetraphosphorylierten Dialkohols 10g abfangen läßt. Beim Übergang zu den Systemen mit sieben und acht C-Atomen, entsprechend 7h,i, beobachtet man ein den monofunktionellen Acylphosphanoxiden vergleichbares Verhalten. Die Oxide 7h,i können

isoliert und mit $HP(O)Ph_2$ ohne Schwierigkeiten in die Alkohole 10h,i übergeführt werden.

EXPERIMENTELLER TEIL

I. Allgemeine Vorbemerkungen

1. Arbeitsmethodik

Soweit es sich nicht um Oxidationen mit getrocknetem Sauerstoff (mehrere U-Rohre mit P_4O_{10} und Molekularsieb) handelt, wurden sämtliche Umsetzungen unter N_2-Atmosphäre in getrockneten (Natrium, $LiAlH_4$, Molekularsieb bzw. P_4O_{10}, Molekularsieb) und N_2-gesättigten Lösungsmitteln durchgeführt. Die bei der Darstellung der Acylphosphanoxide verwendeten Glasgeräte wurden zur Hydrophobierung der Oberfläche mit Chlor(trimethyl)silan behandelt.

2. Darstellung der Ausgangsverbindungen

Oxalylchlorid war ein Geschenk der BASF-Aktiengesellschaft. Methyl- und Dimethylmalonylchlorid wurden durch Umsetzung von käuflichem Propionsäurechlorid bzw. Isobuttersäurechlorid aus Oxalylchlorid dargestellt[79]. Die übrigen Säurechloride sind durch Einwirkung von $OSCl_2$ auf die entsprechenden Dicarbonsäuren[80] zugänglich. Diphenyl(trimethylsilyl)phosphan entsteht aus $(CH_3)_3SiCl$ und $LiPPh_2$[81]. Letzteres erhält man durch Reduktion von Triphenylphosphan mit Lithium (Draht) in Tetrahydrofuran[81]. Hydrolyse von $LiPPh_2$ liefert Diphenylphos-

phan[82], welches mit Preßluft in Isopropanol zu $HP(O)Ph_2$ oxidiert wird[83]. Methyl(diphenyl)phosphinit erhält man aus Chlor(diphenyl)phosphan durch Alkoholyse mit überschüssigem Methanol und Triethylamin als Katalysator[84,85]. Die Hydrolyse von Chlor(dimethyl)phosphan[87] führt zu Dimethylphosphanoxid[86]. Oxalyl-bis(diphenylphosphan) bildet sich bei der Umsetzung von Oxalylchlorid mit $(CH_3)_3SiPPh_2$[9].

3. Bemerkungen zu den Analysen

Zur Bestimmung von Kohlenstoff und Wasserstoff diente ein vollautomatisches Mikroelementaranalysengerät, Modell 1140, der Fa. Carlo Erba. Zur Ermittlung der Chlorwerte wird die Probe nach Schöniger[88] aufgeschlossen. Den Phosphorgehalt gewinnt man dadurch, daß man die Verbindungen nach Wurzschmitt[89] mit Na_2O_2 und Ethylenglycol in der Parr-Bombe[90] aufschließt, das Phosphinat in Form von $MgNH_4PO_4$ fällt[91] und nach dem Glühen als $Mg_2P_2O_7$ gravimetrisch bestimmt[92].

4. Bemerkungen zu den Messungen

Massenspektren: Varian MAT 711 A.- IR-Spektren: Beckman IR 12 und FT-IR-Spektrometer der Fa. Bruker, Modell IFS 114c.- Raman-Spektren: Coderg PH 1 (Krypton bzw. Argon-Laser, Erregerlinie 647.1 bzw. 514.5 nm, Energie 400 bzw. 300 mW).- ^1H-, $^{13}C\{^1H\}$- und $^{31}P\{^1H\}$-NMR-Spektren: Multikern NMR-Spektrometer der Fa. Bruker, Modell WP 80 (Meßfrequenzen 80,

20.12, 32.39 MHz; int. Standard TMS bzw. ext. Standard 85proz. Phosphorsäure/D_2O).- Gaschromatograph: Carlo Erba Fractovap 2400; Detektor WLD.

II. Umsetzungen von Oxalyl-bis(diphenylphosphan) (1) mit Sauerstoff

1. Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Oxidation von 1 mit molekularem Sauerstoff:

1.0 g (2.35 mmol) 1 werden in einem mit einer Siliconmembran verschlossenen Glasgefäß bekannten Volumens (300 ml) bei 0°C in 100 ml des betreffenden Solvens gelöst und das Reaktionsgefäß vorsichtig bis zum Aufsieden des Lösungsmittels evakuiert. Anschließend leitet man langsam bis zum Druckausgleich Sauerstoff ein und rührt bis zum Entfärben der Lösung.

Aufarbeitung in Ether: Ausgefallenes 2 wird abfiltriert (D3) und das Filtrat im Vakuum eingeengt. Den Rückstand löst man in 20 ml $CHCl_3$, bei Zugabe von 50 ml Petrolether fällt 3 aus. 4 erhält man aus der verbleibenden Lösung durch Abziehen des Lösungsmittels im Vakuum.

In Benzol: Nach Abziehen des Lösungsmittels im Vakuum wird das Reaktionsgemisch in Ether aufgenommen, wobei 2 ungelöst zurückbleibt. Nach Entfernen des Solvens im Vakuum isoliert

man 3, das mit geringen Mengen $HP(O)Ph_2$ verunreinigt ist.

In Tetrachlormethan: Das Lösungsmittel wird im Vakuum abgezogen. Zurückbleibendes 4 wird in Ether aufgenommen, die Lösung dekantiert und der Ether im Vakuum wieder entfernt.

2. Headspace-GC-Nachweis von CO und CO_2

Nach Beendigung der jeweiligen Reaktion werden mit einer gasdichten Spritze Proben aus dem Gasraum über der Lösung entnommen und gaschromatographisch durch Vergleich mit authentischem Material identifiziert. Zur quantitativen Bestimmung wird eine Probe von je 1 ml Gas aufgegeben und der CO bzw. CO_2-Anteil durch Vergleich mit einem Standard von jeweils 0.1 ml aus der Peakfläche ermittelt. Die gelöste Gasmenge wird aus der Ostwaldschen Löslichkeit berechnet[93].- Säulen: 1.8 m Edelstahl (1/8") mit Porapak Q (80/100 mesh) für CO_2 und 6 m Kupfer (3 mm) mit Silicagel (30/60 mesh) für CO.- Trägergas He (25 ml/min).- Temperaturen: Säulen 25°C; Injektor 50°C; Detektor 100°C.- Retentionszeiten: CO_2 1.75 min; CO 3.30 min.

3. Nachweis der Nebenprodukte

Diphenylphosphanoxid: $^{31}P\{^1H\}$-NMR ($CHCl_3$): δ = 21.64 (s) (Lit.[25] 21.6).- Chlordiphenylphosphan: $^{31}P\{^1H\}$-NMR ($CHCl_3$): δ = 81.92 (s) (Lit.[94] 81.5).- MS (70 eV): m/e = 220 (92 %, $[M]^+$, bez. auf ^{35}Cl).- Chlordiphenylphosphanoxid: $^{31}P\{^1H\}$-NMR

($CHCl_3$): δ = 44.31 (s) (Lit.[95] DMSO 43.2).

4. Umsetzung von $NaOP(O)Ph_2$ mit Oxalylchlorid

In einer mit einer Siliconmembran verschlossenen Apparatur werden 0.72 g (5.7 mmol) Oxalylchlorid in 20 ml Ether innerhalb von 20 min zu einer Suspension von 2.74 g (11.4 mmol) $NaOP(O)Ph_2$ in 30 ml Ether getropft. Nach der gaschromatographischen Bestimmung der entsprechenden Gase wird ausgefallenes NaCl abgetrennt (D4) und die Lösung im Vakuum eingeengt. 4 bleibt analysenrein zurück.- Ausb. 2.35 g (98.5 %), Schmp. 144°C ($CHCl_3$) (Lit.[26] 145).- $^{31}P\{^1H\}$-NMR ($CHCl_3$): δ = 28.22 (s) (Lit.[65] 28.41).- Kohlenmonoxid: 0.97 mmol CO/mmol $(COCl)_2$.- Kohlendioxid: 0.96 mmol CO_2/mmol $(COCl)_2$.

III. Darstellung der Acylphosphane 6

Allgemeine Vorschrift für die Darstellung von 6a-i aus 5a-i und $(CH_3)_3SiPPh_2$:

Zu einer Lösung von 10.0 mmol $(CH_3)_3SiPPh_2$ in 30 ml Ether tropft man innerhalb 1 h 5.0 mmol 5 in 20 ml Ether. Zur Vervollständigung der Reaktion wird noch 1 h bei der jeweils angegebenen Temp. gerührt. Die Aufarbeitung erfolgt nach zwei verschiedenen Methoden. A) Die Reaktionslösung wird auf -50°C gekühlt, dabei fallen 6a,c-e,g,i als Festprodukte an, die bei -50°C abfiltriert (D3) und i. Hochvak. getrocknet werden.

B) Beim vollständigen Entfernen des Lösungsmittels und $(CH_3)_3SiCl$ i. Vak. erhält man 6b,f,h als gelbe bzw. farblose Öle; eine weitere Reinigung ist nicht erforderlich.

1. Propan-1,3-dion-1,3-diyl-bis(diphenylphosphan) (6a)

Reaktionstemp. 0°C. Aufarbeitung nach A. Gelbe Kristalle, Ausb. 1.58 g (71.7 %), Schmp. 73°C.-

$C_{27}H_{22}O_2P_2$ (440.42)

Ber. C 73.63 H 5.03 P 14.07

Gef. C 74.25 H 4.79 P 14.53

2. 2-Methylpropan-1,3-dion-1,3-diyl-bis(diphenylphosphan) (6b)

Reaktionstemp. 0°C, Aufarbeitung nach B. Gelbes Öl, Ausb. 2.27 g (quantitativ).

$C_{28}H_{24}O_2P_2$ (454.45)

Ber. C 74.00 H 5.32 P 13.63

Gef. C 73.55 H 4.61 P 13.31

3. 2,2-Dimethylpropan-1,3-dion-1,3-diyl-bis(diphenylphosphan) (6c)

Reaktionstemp. 25°C, Aufarbeitung nach A. Gelblich-beige Kristalle, Ausb. 2.30 g (98.2 %), Schmp. 75°C.

$C_{29}H_{26}O_2P_2$ (468.47)

Ber. C 74.35 H 5.59 P 13.22

Gef. C 74.05 H 5.97 P 13.01

4. Butan-1,4-dion-1,4-diyl-bis(diphenylphosphan) (6d)

Reaktionstemp. 10°C, Aufarbeitung nach A. Farblose Kristalle, Ausb. 1.33 g (58.5 %), Schmp. 70°C.

$C_{28}H_{24}O_2P_2$ (454.45)

Ber. C 74.00 H 5.32 P 13.63

Gef. C 73.86 H 5.22 P 13.12

5. Pentan-1,5-dion-1,5-diyl-bis(diphenylphosphan) (6e)

Reaktionstemp. -30°C, Aufarbeitung nach A. Farblose Kristalle, Ausb. 1.89 g (80.7 %), Schmp. 82°C.

$C_{29}H_{26}O_2P_2$ (468.47)

Ber. C 74.35 H 5.59 P 13.22

Gef. C 74.61 H 6.07 P 13.58

6. 3,3-Dimethylpentan-1,5-dion-1,5-diyl-bis(diphenylphosphan) (6f)

Reaktionstemp. -20°C, Aufarbeitung nach B. Farbloses Öl, Ausb. 2.48 g (quantitativ).

$C_{31}H_{30}O_2P_2$ (496.53)

Ber. C 74.99 H 6.09 P 12.48

Gef. C 75.63 H 6.30 P 12.18

7. Hexan-1,6-dion-1,6-diyl-bis(diphenylphosphan) (6g)

Reaktionstemp. -35°C, Aufarbeitung nach A. Farblose Kristalle, Ausb. 1.50 g (62.2 %), Schmp. 82°C.

$C_{30}H_{28}O_2P_2$ (482.50)

Ber. C 74.68 H 5.85 P 12.84

Gef. C 75.14 H 6.40 P 12.41

8. Heptan-1,7-dion-1,7-diyl-bis(diphenylphosphan) (6h)

Reaktionstemp. -25°C, Aufarbeitung nach B. Farbloses Öl, Ausb. 2.46 g (99.1 %).

$C_{31}H_{30}O_2P_2$ (496.53)

Ber. C 74.99 H 6.09 P 12.48

Gef. C 75.42 H 6.37 P 13.11

9. Oktan-1,8-dion-1,8-diyl-bis(diphenylphosphan) (6i)

Reaktionstemp. -35°C, Aufarbeitung nach A. Farblose Kristalle, Ausb. 2.15 g (84.2 %), Schmp. 55°C.

$C_{32}H_{32}O_2P_2$ (510.56)

Ber. C 75.27 H 6.33 P 12.13

Gef. C 75.43 H 6.21 P 13.01

IV. Darstellung der Acylphosphanoxide 7 und 13

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung von 7c,h,i und 13 durch Arbusov-Reaktion

5.0 mmol 5c,h,i bzw. CH_3CH_2COCl werden mit 10.0 bzw. 5.0 mmol Ph_2POCH_3 bei -196°C ohne Lösungsmittel vereinigt. Man erwärmt auf 40°C, rührt während der Reaktion kräftig und zieht gebildetes CH_3Cl i. Vak. ab. Die Aufarbeitung erfolgt nach zwei verschiedenen Methoden. A) 7c und 13 bleiben analysenrein als farbloses Festprodukt bzw. farbloses Öl zurück. B) Das Reaktionsgemisch wird in 50 ml Ether aufgenommen, die Lösung dekantiert und das Lösungsmittel i. Vak. wieder entfernt. 7h,i erhält man als farblose Öle.

1. 2,2-Dimethylpropan-1,3-dion-1,3-diyl-bis(dipenylphosphanoxid) (7c):

Ausb. 2.50 g (99.9 %), Schmp. 46°C.

$C_{29}H_{26}O_4P_2$ (500.47)

Ber. C 69.60 H 5.24 P 12.38

Gef. C 69.83 H 5.39 P 11.87

2. Heptan-1,7-dion-1,7-diyl-bis(diphenylphosphanoxid) (7h):

Ausb. 1.85 g (69.2 %).- MS (Felddesorption, 8 kV): m/e = 529 (M + H).

$C_{31}H_{30}O_4P_2$ (528.53)

Ber. C 70.45 H 5.72 P 11.72

Gef. C 70.25 H 5.53 P 12.26

3. Oktan-1,8-dion-1,8-diyl-bis(diphenylphosphanoxid) (7i):

Ausb. 1.60 g (59.0 %).- MS (Felddesorption, 8 kV): m/e = 543 (M + H).

$C_{32}H_{32}O_4P_2$ (542.56)

Ber. C 70.84 H 5.94 P 11.42

Gef. C 70.50 H 6.23 P 10.98

4. n-Propionyl(diphenyl)phosphanoxid (13):

Ausb. 1.29 g (quantitativ).

$C_{15}H_{15}O_2P$ (258.26)

Ber. C 69.76 H 5.85 P 11.99

Gef. C 69.93 H 6.02 P 11.86

V. 4,4-Dimethyl-6-diphenylphosphoryl-1-oxacyclo-5-hexan-2-on (9f)

2.16 g (10.0 mmol) Ph_2POCH_3 und 0.98 g (5.0 mmol) 5f werden ohne Lösungsmittel entsprechend der Darstellung von 7c,h,i umgesetzt. Das entstehende Öl wird in 3 ml $CHCl_3$ gelöst und säulenchromatographisch gereinigt (L = 3 cm, ø = 25 mm, Kieselgel, Akt. I, Elutionsmittel $CHCl_3$). Das Lösungsmittel wird

i. Vak. abgezogen, wobei man ein farbloses Öl erhält, aus welchem 9f nach einigen d auskristallisiert. Durch Digerieren mit Ether wird 9f von Verunreinigungen befreit und anschließend i. Hochvak. getrocknet.- Ausb. 0.22 g (13.4 %), Schmp. 138°C.- MS (Felddesorption, 8 kV): m/e = 326 (M^+).

$C_{19}H_{19}O_3P$ (326.33)

Ber. C 69.93 H 5.87 P 9.49

Gef. C 69.21 H 5.24 P 9.98

VI. Darstellung der phosphorylierten Alkohole 10, 11, 14 und 16

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung von 10g,h durch Oxidation von 6g,h mit molekularem Sauerstoff in Gegenwart von $HP(O)Ph_2$:

In eine Lösung von 1.0 mmol 6g,h und 2.0 mmol $HP(O)Ph_2$ in 50 ml THF leitet man 3 h bei 25°C einen schwachen Sauerstoffstrom. Bei -35°C erhält man 10g,h nach einigen d in Form farbloser Kristalle, die abfiltriert (D3) und i. Hochvak. getrocknet werden.

1. 1,1,6,6-Tetrakis(diphenylphosphoryl)hexan-1,6-diol (10g)

Ausb. 0.35 g (38.1 %), Schmp. 116°C.- MS (Felddesorption, 8 kV): m/e = 919 (M + H).- Nachweis der Zerfallsprodukte 7g und $HP(O)Ph_2$: IR ($CHCl_3$): 1695 cm^{-1} [(CO), 7g]; 2339 cm^{-1}

[(PH), $HP(O)Ph_2$] (Lit.[96] 2320).

$C_{54}H_{50}O_6P_4$ (918.88)

Ber. C 70.59 H 5.48 P 13.48

Gef. C 70.28 H 5.38 P 13.21

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung von 10h,i aus 7h,i und $HP(O)Ph_2$

2.0 mmol 7h,i und 4.0 mmol $HP(O)Ph_2$ werden in 50 ml THF gelöst und 30 min gerührt. 10i fällt sofort aus, 10h erhält man bei -35°C nach einigen d als farblose Kristalle. Nach Filtrieren wird i. Hochvak. getrocknet.

2. 1,1,7,7-Tetrakis(diphenylphosphoryl)heptan-1,7-diol (10h)

a) Aus 7h und $HP(O)Ph_2$: Ausb. 0.46 g (24.7 %), Schmp. 69°C. MS (Felddesorption, 8 kV): m/e = 933 (M + H).- Nachweis der Zerfallsprodukte 7h und $HP(O)Ph_2$: IR ($CHCl_3$): 1696 cm^{-1} [(CO), 7h]; 2340 cm^{-1} [(PH), $HP(O)Ph_2$] (Lit.[96] 2320).

$C_{55}H_{52}O_6P_4$ (932.91)

Ber. C 70.81 H 5.62 P 13.28

a) Gef. C 70.53 H 5.45 P 13.69

b) Gef. C 70.96 H 5.81 P 13.47

b) Durch Oxidation von 6h in Anwesenheit von $HP(O)Ph_2$: Ausb. 0.22 g (23.6 %), Schmp. 67°C.

3. 1,1,8,8-Tetrakis(diphenylphosphoryl)oktan-1,8-diol (10i)

Ausb. 1.53 g (80.8 %), Schmp. 111-114°C (Zers.).- MS (Felddesorption, 8 kV): m/e = 947 (M + H).- Nachweis der Zerfallsprodukte 7i und $HP(O)Ph_2$: IR ($CHCl_3$): 1695 cm^{-1} [(CO), 7i]; 2340 cm^{-1} [(PH), $HP(O)Ph_2$] (Lit.[96] 2320).

$C_{56}H_{54}O_6P_4$ (946.94)

Ber. C 71.03 H 5.75 P 13.08

Gef. C 70.86 H 5.61 P 12.74

4. 1,7-Bis(dimethylphosphoryl)-1,7-bis(diphenylphosphoryl)-oktan-1,8-diol (11i)

1.09 g (2.0 mmol) 7i und 0.31 g (4.0 mmol) $HP(O)Me_2$ werden in 50 ml THF gelöst und 1 h gerührt. Ausgefallenes 11i wird abfiltriert (D3) und i. Hochvak. getrocknet. Ausb. 0.32 g (22.9 %), Schmp. 128°C.- MS (Felddesorption, 8 kV): m/e = 699 (M + H).- Nachweis der Zerfallsprodukte 12i und $HP(O)Ph_2$: $^{31}P\{^1H\}$-NMR ($CHCl_3$): δ = 34.56 (s, 12i); 21.32 [s, $HP(O)Ph_2$] (Lit.[25] 21.6).

$C_{36}H_{46}O_6P_4$ (698.65)

Ber. C 61.89 H 6.64 P 17.74

Gef. C 61.73 H 6.51 P 17.41

5. 1,1-Bis(diphenylphosphoryl)propanol (14)

1.29 g (5.0 mmol) 13 und 1.01 g (5.0 mmol) $HP(O)Ph_2$

werden in 50 ml THF gelöst und 1 h gerührt. Aus der Lösung fällt 14 innerhalb von 2 d in Form farbloser Kristalle an, die abfiltriert und i. Hochvak. getrocknet werden. Ausb. 0.54 g (23.45 %), Schmp. 110°C (Zers.).- MS (Felddesorption, 8 kV): m/e = 461 (M + H).- Nachweis der Zerfallsprodukte 13 und $HP(O)Ph_2$: IR ($CHCl_3$): 1699 cm^{-1} [(CO), 13]; 2339 cm^{-1} [(PH), $HP(O)Ph_2$] (Lit.[96] 2320).

$C_{27}H_{26}O_3P_2$ (460.45)

Ber. C 70.43 H 5.69 P 13.45

Gef. C 70.22 H 5.60 P 13.76

6. 2-Methyl-1-diphenylphosphoryl-1-propanol (16c)

2.50 g (5.0 mmol) 7c werden in 100 ml Ether gelöst, die Lösung filtriert (D4) und in ein mit einer Siliconmembran und einem Überdruckventil versehenes Reaktionsgefäß gebracht. Nach Zugabe von 90 mg (5.0 mmol) H_2O wird 3 h gerührt, ausgefallenes 11c abfiltriert (D3) und i. Hochvak. getrocknet. Ausb. 0.16 g (11.8 %), Schmp. 118°C.

$C_{16}H_{17}O_2P$ (272.28)

Ber. C 70.58 H 6.29 P 11.38

Gef. C 70.44 H 6.40 P 11.60

Headspace-GC-Nachweis von CO_2: Vor dem Aufarbeiten werden mit einer gasdichten Spritze Proben aus dem Gasraum über der Lösung entnommen und CO_2 gaschromatographisch durch Vergleich mit authentischem Material identifiziert.- Säule: 1.8 m

Edelstahl (1/8") mit Porapak Q (80/100 mesh), Trägergas He (25 ml/min), Temperaturen: Säule 25°C, Einspritzblock 50°C, Detektor 100°C. Retentionszeit für CO_2 1.75 min.

L I T E R A T U R V E R Z E I C H N I S

1) H. ALBERS, W. KÜNZEL und W. SCHULER, Chem. Ber. 85, 239 (1952).

2) K. ISSLEIB und E. PRIEBE, Chem. Ber. 92, 3183 (1959).

3) E. LINDNER und H. KRANZ, Z. Naturforsch. 22b, 675 (1967).

4) E. LINDNER und H. KRANZ, Chem. Ber. 101, 3438 (1968).

5) K. ISSLEIB und O. LÖW, Z. Anorg. Allg. Chem. 346, 241 (1966).

6) E. LINDNER und H.-D. EBERT, Z. Naturforsch. 26b, 733 (1971).

7) E. LINDNER, H.-D. EBERT, K. GEIBEL und A. HAAG, Chem. Ber. 104, 3121 (1971).

8) H. KUNZEK, M. BRAUN, E. NESENER und K. RÜHLMANN, J. Organomet. Chem. 49, 149 (1973).

9) H. J. BECHER, D. FENSKE und E. LANGER, Chem. Ber. 106, 177 (1973).

10) G. BECKER, Z. Anorg. Allg. Chem. 423, 242 (1976).

11) E. LINDNER, H.-D. EBERT, H. LESIECKI und G. VORDERMAIER, Angew. Chem. 89, 276 (1977); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 16,269 (1977).

12) K. ISSLEIB, K. MOHR und H. SONNENSCHEIN, Z. Anorg. Allg. Chem. 408, 266 (1974).

13) E. LINDNER und G. FREY, Chem. Ber. 113, 2769 (1980).

14) E. LINDNER, M. STEINWAND und S. HOEHNE, Chem. Ber. 115, 2478 (1982).

15) E. LINDNER und A. THASITIS, Chem. Ber. 107, 2418 (1974).

16) E. LINDNER und H. LESIECKI, Z. Naturforsch. 33b, 849 (1978).

17) E. LINDNER, M. STEINWAND und S. HOEHNE, Chem. Ber. 115, 2181 (1982).

18) E. LINDNER, M. STEINWAND und S. HOEHNE, Angew. Chem. 94, 395 (1982); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 21, 355 (1982).

19) R. G. KOSTYANOVSKY, V. V. YAKSHIN und S. L. ZIMONT, Tetrahetron 24, 2995 (1967).

20) R. G. KOSTYANOVSKY, V. V. YAKSHIN und S. L. ZIMONT, Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim. 1967, 1398; C. A. 68, 38943b (1967).

21) R. G. KOSTYANOVSKY, V. V. YAKSHIN und I. I. CHERVIN, Dokl. Akad. Nauk SSSR 188, 366 (1969); C. A. 72, 11915g (1970).

22) E. LINDNER und D. HÜBNER, Chem. Ber., im Erscheinen.

23) H. LESIECKI, E. LINDNER und G. VORDERMAIER, Chem. Ber. 112, 793 (1979).

24) G. FREY, H. LESIECKI, E. LINDNER und G. VORDERMAIER, Chem. Ber. 112, 763 (1979).

25) E. LINDNER und M. STEINWAND, Z. Naturforsch. 37b, 407 (1982).

26) E. LINDNER und G. VORDERMAIER, Chem. Ber. 112, 1456 (1979).

27) A. N. PUDOVIK und T. M. SUDAKOVA, Dokl. Akad. Nauk. SSSR, 190, 1121 (1970); C. A. 72, 132877n (1970).

28) E. A. ISHMAEVA, M. G. ZIMIN, R. M. GALEEVA und A. N. PUDOVIK, Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim. 1971, 538;

C. A. 75, 76925z (1971).

29) P. SARTORI und M. THOMZIK, Z. Anorg. Allg. Chem. 394, 157 (1972).

30) P. SARTORI und R. HOCHLEITNER, Z. Anorg. Allg. Chem. 404, 164 (1974).

31) D. J. H. SMITH und S. TRIPPETT, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1 1975, 963.

32) P. SARTORI, R. H. HOCHLEITNER und G. HÄGELE, Z. Naturforsch. 31b, 76 (1976).

33) S. MUSIEROWICZ und W. T. WASZKUC, Phosphorus and Sulfur 3, 345 (1977).

34) R. S. DAVIDSON, R. A. SHELDON und S. TRIPPETT, J. Chem. Soc. C 1967, 1547.

35) P. F. CANN, S. WARREN und M. R. WILLIAMS, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1 1972, 2377.

36) E. A. ISHMAEVA und A. N. PUDOVIK, Vop. Stereokhim. 1971, 141; C. A. 77, 113723w (1972).

37) N. J. DE'ATH, S. T. McNEILLY und J. A. MILLER, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1 1976, 741.

38) BASF AKTIENGESELLSCHAFT (Erf. A. HESSE, P, LECHTKEN, W. NICOLAUS und D. SCHOLZ), D. B. P. 2 830 928 (31. Jan. 1980); C. A. 92, 182106u (1980).

39) BASF AKTIENGESELLSCHAFT (Erf. P. LECHTKEN, I. BUETHE und A. HESSE), D. B. P. 2 830 927 (31. Jan. 1980); C. A. 93, 46823u (1980).

40) BASF AKTIENGESELLSCHAFT (Erf. A. HESSE, P. LECHTKEN, W. NICOLAUS und D. SCHOLZ), E. P. 0 007 086 (10. Febr.

1982); C. A., im Erscheinen.

41) BASF AKTIENGESELLSCHAFT (Erf. P. LECHTKEN, I. BUETHE, B. BRONSTERT, A. HESSE, G. HOFFMANN, M. JACOBI, J. LYNCH, W. TRIMBORN und R. VYVIAL), E. P. 0 007 508 (Anmeldung 06. Febr. 1980).

42) G. SCHRADER, Angew. Chem. 62, 471 (1950).

43) G. SCHRADER, Die Entwicklung neuer insektizider Phosphorsäureesther, 3. Aufl., Verlag Chemie, Weinheim 1963.

44) K. H. BÜCHEL, Pflanzenschutz und Schädlingsbekämpfung, S. 22, Verlag Georg Thieme, Stuttgart 1977 und dort zit. Lit.

45) FISONS Ltd. (Erf. A. C. BAILLE, B. J. WRIGHT und K. WRIGHT), E. P. 0 009 348 (02. Apr. 1980); C. A. 93, 186559n (1980).

46) E. LINDNER, H.-D. EBERT und H. LESIECKI, Angew. Chem. 88, 25 (1976); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 15, 41 (1976).

47) R. S. DAVIDSON, R. A. SHELDON und S. TRIPPETT, J. Chem. Soc. C 1968, 1700.

48) Y. OGATA und H. TOMIOKA, J. Org. Chem. 35, 596 (1970).

49) L. A. R. HALL und C. W. STEPHENS, J. Am. Chem. Soc. 78, 2565 (1965).

50) K. D. BERLIN und H. A. TAYLOR, J. Chem. Soc. 86, 3862 (1964).

51) M. KOJIMA, M. YAMASHITA, H. YOSHITA, T. OGATA und S. INOKAWA, Synthesis 1979, 147.

52) J. A. MILLER und D. STEWART, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1 1977, 1898.

53) M. REGITZ, W. ANSCHÜTZ und A. LIEDHEGENER, Chem. Ber. 101, 3734 (1968).

54) E. LINDNER und G. VORDERMAIER, Z. Naturforsch. 33b, 1457 (1978).

55) A. E. ARBUSOV, J. Russ. Phys. Chem. Ges. 42, 395 (1910).

56) A. E. ARBUSOV und K. V. NIKONOROV, Zh. Obshch. Khim. 18, 2008 (1948); C. A. 43, 3801i (1949).

57) M. I. KABACHNIK und P. A. ROSSIISKAYA, Bull. Acad. Sci. U. R. S. S., Classe Sci. Chim. 1945, 364; C. A. 40, 4688^{5} (1946).

58) E. LINDNER und H. LESIECKI, Chem. Ber. 112, 773 (1979).

59) E. LINDNER und J. C. WUHRMANN, Chem. Ber. 114, 2272 (1981).

60) E. LINDNER und G. FREY, Chem. Ber. 113, 3268 (1980).

61) E. LINDNER und E. TAMOUTSIDIS, Chem. Ber., im Erscheinen.

62) E. LINDNER, E. TAMOUTSIDIS, W. HILLER und R. FAWZI, Chem. Ber., im Erscheinen.

63) H. J. BECHER, D. FENSKE, E. LANGER und H. PROKSCHA, Monatsh. Chem. 111, 749 (1980).

64) G. VORDERMAIER, Dissertation, Univ. Tübingen 1978.

65) E. LINDNER und H. LESIECKI, unveröffentlichte Ergebnisse.

66) E. LINDNER und E. TAMOUTSIDIS, Z. Naturforsch. 38b, im Erscheinen.

67) E. LINDNER und H. KERN, Chem. Ber., im Erscheinen.

68) B. L. SHAPIRO, W. A. THOMAS, J. L. McCLANAHAN und M. D. JOHNSTON, J. Magn. Reson. 11, 355 (1973).

69) A. C. CARTY und R. K. HARRIS, J. Chem. Soc., Chem.

Commun. 1967, 234.

70) H. BUDZIKIEWICZ, C. DJERASSI und D. H. WILLIAMS, Mass. Spectrometry of Organic Compounds, Holden Day, San Francisco 1967.

71) D. H. WILLIAMS, R. S. WARD und R. G. COOKS, J. Am. Chem. Soc. 90, 966 (1968).

72) R. G. KOSTYANOVSKY, V. G. PLEKHANOV, K. KHAVIZOV, L. M. ZAGURSKAYA, G. K. KADORKINA und Y. I. ELNATANOV, Org. Mass. Spectrom. 7, 1113 (1973).

73) E. PRETSCH, T. CLERC, J. SEIBL, W. SIMON, Tabellen zur Strukturaufklärung organischer Verbindungen mit spektroskopischen Methoden, S. I 135, Springer Berlin Heidelberg 1976.

74) A. SZPALA, J. C. TEBBY und D. V. GRIFFITHS, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1 1981, 1363.

75) A. N. PUDOVIK, G. V. ROMANOV und V. M. POZHIDAEV, Bull. Akad. Sci. USSR, Div. Chem. Sci. 1979, 419.

76) W. DISTELDORF und M. REGITZ, Chem. Ber. 109, 546 (1976).

77) L. LARSSON und L.-E. TAMMELIN, Acta Chem. Scand. 15, 349 (1961).

78) H. SCHWARZ, G. ZON und F.-P. ZSUI, Org. Mass. Spectrom. 10, 1160 (1975).

79) G. KÜHNHANSS und J. TEUBEL, J. Prakt. Chem. 1, 87 (1954).

80) BEILSTEIN, Handbuch der organischen Chemie, Bd. 2, System Nr. 170 - 176, Springer Berlin, Heidelberg, New York.

81) R. APPEL und K. GEISLER, J. Organomet. Chem. 112,

61 (1976).

82) D. WITTENBERG und H. GILMAN, J. Org. Chem. 23, 1063 (1958).

83) M. RAUHUT und H. A. CURRIER, J. Org. Chem. 26, 4626 (1961).

84) H. KÖHLER und A. MICHAELIS, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 10, 816 (1877).

85) A. MICHAELIS und C. PANEK, Liebigs Ann. Chem. 212, 203 (1882).

86) H.-J. KLEINER, Liebigs Ann. Chem. 1974, 751.

87) S. O. GRIM und J. D. MITCHELL, Phosphorous 6, 89 (1976).

88) W. SCHÖNIGER, Microchim. Acta 1955, 123; 1956, 869.

89) B. WURZSCHMITT, Chemiker-Ztg. 74, 356 (1950).

90) S. W. PARR, J. Am. Chem. Soc. 30, 764 (1908).

91) E. SCHULEK und I. BOLDIZSAR, Z. Analyt. Chem. 120, 410 (1940).

92) B. SCHMITZ, Z. Analyt. Chem. 45, 512 (1906).

93) GMELIN, Handbuch der Anorganischen Chemie, 8. Aufl., Bd. 14, Tl. C 1, S. 280 und S. 551, Verlag Chemie, Weinheim 1970.

94) E. FLUCK und K. ISSLEIB, Chem. Ber. 98, 2674 (1965).

95) R. Appel und R. MILKER, Chem. Ber. 108, 1783 (1975).

96) B. B. HUNT und B. C. SAUNDERS, J. Chem. Soc. 1957, 2413.

Z U S A M M E N F A S S U N G

Um das chemische Verhalten der bisher noch weitgehend unbekannten, bifunktionellen Acyl-bis(diphenylphosphane) und deren Oxidationsprodukte zu untersuchen, wurde zunächst Oxalyl-bis(diphenylphosphan) in Ether mit molekularem Sauerstoff oxidiert. Nach einem konkurrierenden ionischen und radikalischen Mechanismus bilden sich Diphenylphosphinsäureanhydrid bzw. über die Radikale $^{\bullet}PPh_2$ und das Rekombinationsprodukt $(PPh_2)_2$ mit überschüssigem Sauerstoff Tetraphenyldiphosphanoxid. In beiden Fällen werden die Carbonylgruppen in nahezu gleichen Mengen als CO und CO_2 abgespalten. Ein selektiver Angriff des Sauerstoffs am Phosphor findet nicht statt. Durch geeignete Auswahl des Lösungsmittels läßt sich entweder der radikalische oder ionische Mechanismus bevorzugen. So geht der Anteil der ionisch entstandenen Produkte in Benzol, derjenige der radikalisch gebildeten in Tetrachlormethan fast vollständig zurück.

Die homologen Acyl-bis(diphenylphosphane) $Ph_2P(O)C[CR_2]_n$-$C(O)PPh_2$ {$[CR_2]_n$ = $(CH_2)_n$, n = 1-6; $HCCH_3$; $C(CH_3)_2$; CH_2-$C(CH_3)_2CH_2$} erhält man in bewährter Weise aus den entsprechenden bifunktionellen Säurechloriden und Trimethylsilyl-(diphenyl)phosphan:

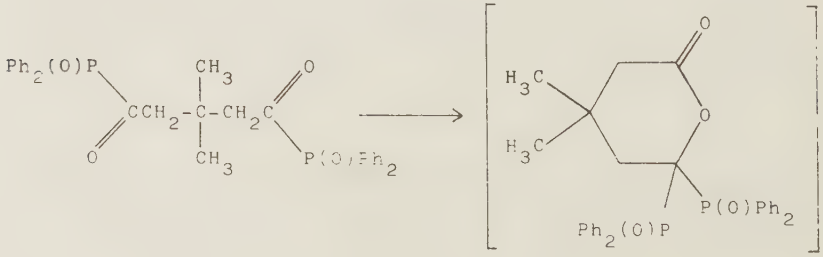
$$Cl(O)C[CR_2]_nC(O)Cl \xrightarrow[-\ 2\ Me_3SiCl]{+\ 2\ Me_3SiPPh_2} Ph_2P(O)C[CR_2]_nC(O)PPh_2$$

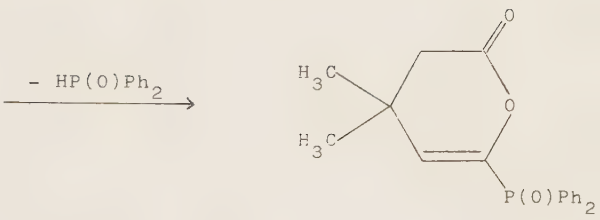
Bei Malonyl-bis(diphenylphosphan) liegt in Lösung ein tautomeres Keto-Enol-Gleichgewicht vor, das sich nach den NMR-Spektren weit auf der Seite des Enols befindet. Darauf deutet auch die sehr langwellig verschobene $\rangle C{=}O$-Valenzschwingung bei 1549 cm^{-1} im IR-Spektrum hin. Dagegen bevorzugt Methylmalonyl-bis(diphenylphosphan) ausschließlich die Keto-Form.

Mit Hilfe der Arbusov-Reaktion wurden gemäß

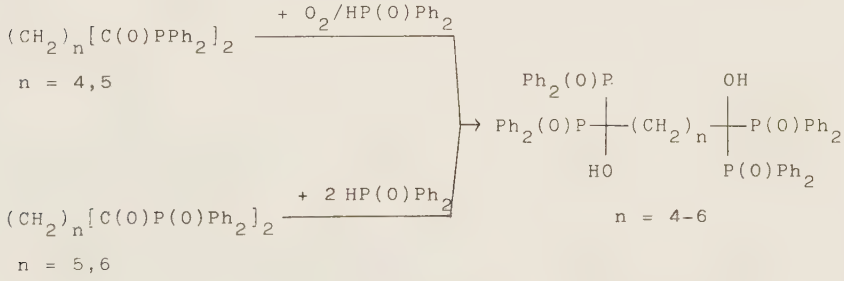
$$Cl(O)C[CR_2]_nC(O)Cl \xrightarrow[-\ 2\ MeCl]{+\ 2\ Ph_2POMe} Ph_2(O)P(O)C[CR_2]_nC(O)P(O)Ph_2$$

die Acyl-bis(diphenylphosphanoxide) mit $[CR_2]_n = C(CH_3)_2$, $(CH_2)_5$, $(CH_2)_6$ dargestellt. Malonyl- und Methylmalonyl-bis-(diphenylphosphanoxid) entziehen sich der Isolierung, da, vermutlich wegen der aciden Methylenprotonen in diesen Verbindungen, Folgereaktionen eintreten. Bei einer mittleren Kohlenstoffkettenlänge {$[CR_2]_n = (CH_2)_n$, n = 2-4; $CH_2C(CH_3)_2CH_2$} neigen die Phosphanoxide zu intramolekularer Cyclisierung. Dies konnte am Beispiel $[CR_2]_n = CH_2C(CH_3)_2CH_2$ eindeutig bewiesen werden. In diesem Falle geht das primäre Cyclisierungsprodukt unter Abspaltung von $HP(O)Ph_2$ in ein γ-ungesättigtes Lacton über:





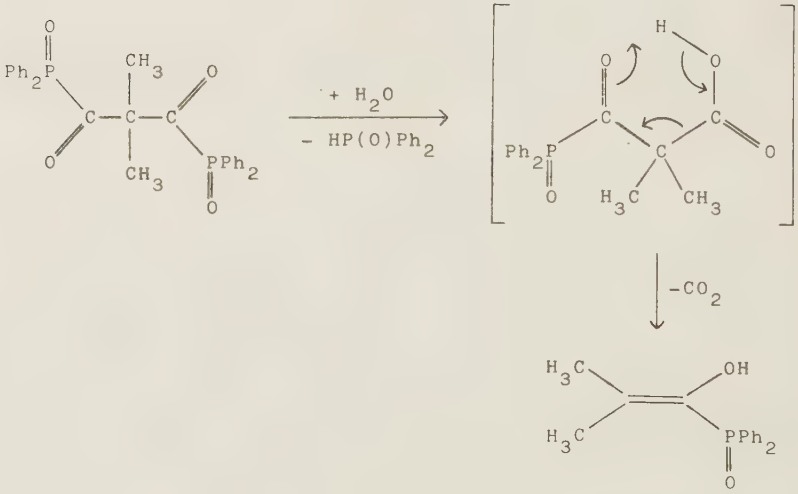
Für $[CR_2]_n = (CH_2)_4$ ist die Cyclisierung nicht mehr ausschließlich begünstigt, sodaß sich das Oxid unter Bildung eines bifunktionellen tetraphosphorylierten Dialkohols abfangen läßt, wenn man das entsprechende Phosphan in Gegenwart von $HP(O)Ph_2$ mit Sauerstoff behandelt. Für den Zugang zu den höheren Homologen erweist sich vor allem die Einwirkung von Acyl-bis(diphenylphosphanoxiden) auf $HP(O)Ph_2$ als sehr günstige Methode:



Die auf diesem Wege isolierten Alkohole stehen in Lösung in einem Gleichgewicht mit den entsprechenden Oxiden und $HP(O)Ph_2$. In $CHCl_3$ liegt dieses Gleichgewicht bei Raumtemperatur völlig auf der Seite der Edukte. In Benzol und Toluol findet man dagegen auch die Produkte. Die Tendenz der

Rückreaktion der phosphorylierten Alkohole in Acyl- und sekundäre Phosphanoxide hat sterische und elektronische Ursachen. Dies wurde an typischen Beispielen belegt.

Ausgehend von Dimethylmalonyl-bis(diphenylphosphanoxid) ist kein Alkohol zugänglich. Vielmehr wird bei der gezielten Hydrolyse des Oxids mit stöchiometrischen Mengen Wasser dieses zunächst einseitig hydrolysiert, wobei eine instabile ß-Ketocarbonsäure als Zwischenstufe auftritt. Abspaltung von CO_2 liefert ein stabiles phosphoryliertes Enol. Die tautomere Ketoform tritt nicht auf:



Meine akademische Ausbildung verdanke ich:

E. Bayer, W. Braun, E. Breitmaier, G. Gauglitz, F. Gönnenwein,
G. Häfelinger, H. Hagenmaier, M. Hanack, V. Hoffmann,
S. Kemmler-Sack, D. Krug, U. Kunze, E. Lindner, I.-P. Lorenz,
H. Krüger, H. Mauser, E. Müller, H. Oberhammer, D. Oelkrug,
H. Pauschmann, G. Pausewang, W. Pracht, A. Rieker, W. Rüdorff,
W. Rundel, V. Schurig, F. F. Seelig, H. Stegmann, H. Suhr,
J. Strähle, W. Voelter, W. Zeil.

L E B E N S L A U F

Herbert Kern

geb. am 19.7.1953 in Schramberg, Kreis Rottweil
als Sohn von Hugo Kern und Anna geb. Ganter.
Seit Januar 1982 verheiratet mit Monika geb. Pfaff.
Geburt der Tochter Mareike am 27.4.1982.

Schulbesuch

1960 - 1964	Volksschule in Schramberg-Sulgen
1964 - 1972	Gymnasium in Schramberg

Studium

1972 - 1979	Chemie-Studium an der Universität Tübingen
Sept. 1975	Diplom-Vorexamen
Juni 1979	Diplom-Hauptexamen
Aug. 1979 - April 1980	Diplomarbeit: Darstellung und Eigenschaften bifunktioneller Acyl-bis(diarylphosphane) und deren Oxidationsprodukte
April 1980 - März 1983	Doktorarbeit unter Leitung von Herrn Prof. Dr. E. Lindner am Institut für Anorganische Chemie der Universität Tübingen

Druck und Verarbeitung: copy shop, darmstadt, tel. 21353